"十一五"国家重点图书出版规划项目

现代化学基础丛书 30

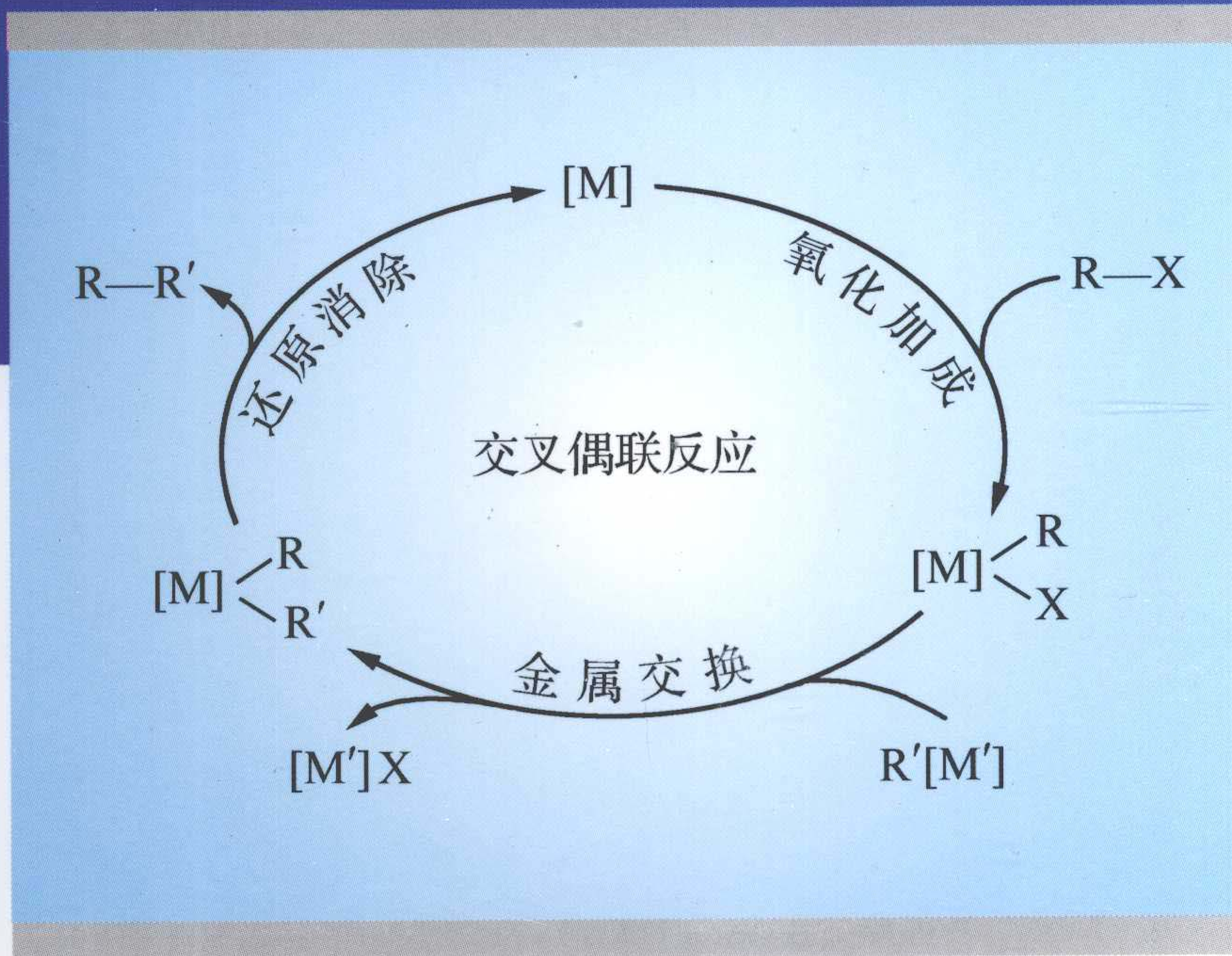
# 过渡金属有机化学

The Organometallic Chemistry of the Transition Metals

(5th Edition)

〔美〕R. H. 克拉布特里 编著

江焕峰 祝诗发 主译






科学出版社



(O-4811.0101)

现代化学基础丛书 30 过渡金属有机化学

"这是一本令人印象深刻、内容极其丰富的图书……" ——*Journal of Metals Online*

这本经典教材（第五版）及时跟进最新学术动态，在有机金属化合物的基本原理和普遍性质方面将为广大学生和从事专业研究的化学工作者提供更加全面的介绍；同时本书还包括了一些关于反应机理的实用性介绍，以及在相关领域最新应用的细节性描述。随着人们对有机合成应用、纳米科学以及绿色化学关注度的提升，第五版教材的及时更新将为广大读者提供重要的信息资源。

第五版更新内容：

- 本书所有章节的内容都有所更新，针对每一章内容的发展趋势及新的应用提供了一些相关的例子；重新编写了第14章"有机合成中的应用"。
- 每章末均附有思考练习题，并提供了参考答案。
- 增加了纳米科学发展的覆盖面。
- 提高了对绿色化学的关注度。

由于该书具有周全的知识覆盖面以及最新的科学资讯，对于从事专业研究的化学工作者来说，它既是一种无可比拟的教育资源，也是一本极具参考价值的工具书。从事有机化学和有机金属化学的学生和研究人员可以通过查阅它，获得有机金属化合物及其制备与应用等方面的关键信息。






www.sciencep.com

ISBN 978-7-03-035016-9




科学出版中心　化学化工分社

电　话：010-64001053

E-mail:zhouqiaolong@mail.sciencep.com

销售分类建议：化学／有机化学

定 价：88.00 元

图字：01-2012-4538

# 内 容 简 介

本书译自美国耶鲁大学 Robert H. Crabtree 教授编著的教材"*The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*(*5th Edition*)"。原著4次再版，是美国高等学校研究生广泛使用的专业经典教材。原著以505页的篇幅，详细介绍了过渡金属有机化学的基本概念、基本理论以及过渡金属有机化合物在有机合成、纳米科学、绿色化学、生命科学、医药等领域中的广泛应用，具有"厚基础、重前沿"的特点。该书理论水平深厚，知识点全面系统，阐述深入浅出、难度合适，章节安排合理，全书篇幅适中。

本书可作为有机合成化学、金属有机化学、配位化学等专业研究生教材或高年级本科生选修课教材，也可作为从事上述专业工作的教师、研究人员的参考书籍。



**图书在版编目(CIP)数据**

过渡金属有机化学 / (美) 克拉布特里(Crabtree, R. H.) 编著；江焕峰，祝诗发主译. —北京：科学出版社，2012
(现代化学基础丛书：30)
ISBN 978-7-03-035016-9
Ⅰ.①过… Ⅱ.①克…②江…③祝… Ⅲ.①过渡金属化合物-金属有机化学 Ⅳ.①O627

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 133222 号

责任编辑：周巧龙 丛红杰 韩 赞 / 责任校对：宣 慧
责任印制：钱玉芬 / 封面设计：陈 敬

科学出版社 出版
北京东黄城根北街 16 号
邮政编码：100717
http://www.sciencep.com
骏杰印刷厂 印刷
科学出版社发行 各地新华书店经销
*
2012年6月第 一 版 开本：B5 (720×1000)
2012年6月第一次印刷 印张：29 1/2
字数：562 000

**定价：88.00 元**
(如有印装质量问题，我社负责调换)

# 《现代化学基础丛书》序

如果把牛顿发表“自然哲学的数学原理”的 1687 年作为近代科学的诞生日，仅 300 多年中，知识以正反馈效应快速增长：知识产生更多的知识，力量导致更大的力量。特别是 20 世纪的科学技术对自然界的改造特别强劲，发展的速度空前迅速。

在科学技术的各个领域中，化学与人类的日常生活关系最为密切，对人类社会的发展产生的影响也特别巨大。从合成 DDT 开始的化学农药和从合成氨开始的化学肥料，把农业生产推到了前所未有的高度，以致人们把 20 世纪称为“化学农业时代”。不断发明出的种类繁多的化学材料极大地改善了人类的生活，使材料科学成为了 20 世纪的一个主流科技领域。化学家们对在分子层次上的物质结构和“态-态化学”、单分子化学等基元化学过程的认识也随着可利用的技术工具的迅速增多而快速深入。

也应看到，化学虽然创造了大量人类需要的新物质，但是在许多场合中却未有效地利用资源，而且产生了大量排放物造成严重的环境污染。以至于目前有不少人把化学化工与环境污染联系在一起。

在 21 世纪开始之时，化学正在两个方向上迅速发展。一是在 20 世纪迅速发展的惯性驱动下继续沿各个有强大生命力的方向发展；二是全方位的“绿色化”，即使整个化学从“粗放型”向“集约型”转变，既满足人们的需求，又维持生态平衡和保护环境。

为了在一定程度上帮助读者熟悉现代化学一些重要领域的现状，科学出版社组织编辑出版了这套《现代化学基础丛书》。丛书以无机化学、分析化学、物理化学、有机化学和高分子化学五个二级学科为主，介绍这些学科领域目前发展的重点和热点，并兼顾学科覆盖的全面性。丛书计划为有关的科技人员、教育工作者和高等院校研究生、高年级学生提供一套较高水平的读物，希望能为化学在 21 世纪的发展起积极的推动作用。

朱清时

# 译 者 的 话

过渡金属有机化学是现代有机化学中最具活力、发展最迅速的学科分支之一，为20世纪最重要、最激动人心的科学发现做出了不可替代的贡献。如今，过渡金属有机化学更加呈现出崭新的面貌，在有机合成、纳米科学、绿色化学、生命科学、医药等领域中的应用越来越广泛和重要。毋庸置疑，拥有一本过渡金属有机化学的高水平综合性教科书已经成为越来越多从事有机化学基础研究及技术开发的本科生、研究生和众多科技工作者的迫切希望。

萌生翻译《过渡金属有机化学》的念头源于2009年春译者间的一次偶然谈话。当时在聊到平时设计一个过渡金属参与的反应或解释由过渡金属催化反应的机理时，每每感到理论功底不深，急需再学习。如果能系统精读甚至翻译一本国际上最经典的过渡金属有机化学教科书，有可能加深我们对过渡金属有机化学的理解，有效地夯实自身的理论功底。由此，我们选择了世界知名金属有机化学家，美国耶鲁大学 Robert H. Crabtree 教授主编的《过渡金属有机化学》(*The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*)。该书是一部在美国高等院校中广泛采用的研究生教材，自1985年面世以来，深受广大读者喜爱，目前已连续四次再版(1985年第一版、1994年第二版、2001年第三版、2005年第四版、2009年第五版)。经过多次再版，第五版的《过渡金属有机化学》已成为有机化学中一本不可多得的经典教科书。我们期望通过翻译此书，一者充实自我，二者与国内化学同仁分享其精彩内容。经过商讨，翻译小组由华南理工大学化学与化工学院江焕峰教授、祝诗发教授、刘海洋教授和展树中副教授等从事金属有机化学、有机合成和无机配位化学教学科研工作的教师和研究生组成。

在看似简单的翻译中，在翻译工作真正开始后，才意识到要做到"信、达、雅"真的一点都不简单，原本计划一年之内完成的翻译工作到最后实际花了近三年的时间。虽然进度安排大大超出了我们的预期，但为保证质量我们不敢急进赶工。因为我们深深体验到翻译工作责任重大，深恐误人误己。在遇到对原书意思表达把握不准的时候，我们多方查找专业资料，反复推敲，字斟句酌，力求准确；每个译者负责的部分翻译完后，几位教师还要交换译稿，对照原文通读，尽可能地做到表达通顺、前后一致。尽管如此，由于译者水平有限，翻译不当或错误之处在所难免，真诚希望广大读者能够谅解和指正。

在化学领域中，英语已经成为一种最通行的语言，并已为业界科研人员和化学专业的学生普遍接受和习惯。尤其是一些反应式和反应图示中的英文表示简洁明

了，若翻译成中文，反而显得啰嗦了。因此，对于原著图表中的英文，译者绝大部分没有翻译，而只选择性地对一些不太常见的部分进行了翻译或注释。另外，书末附有每章练习题的参考答案，此部分仅供读者参考，因此，也未翻译成相应的中文。

在本书即将出版之际，我们要感谢所有参与翻译工作的人员。他们的具体贡献如下：

第 1 章：祝诗发、江焕峰

第 2 章：江焕峰、杨少容、祝诗发、展树中

第 3 章：江焕峰、展树中、祝诗发、申艳霞

第 4 章：祝诗发、展树中、江焕峰

第 5 章：江焕峰、祝诗发、展树中

第 6 章：江焕峰、祝诗发、展树中、申艳霞

第 7 章：江焕峰、祝诗发、展树中

第 8 章：江焕峰、祝诗发、展树中、曹华

第 9 章：江焕峰、刘海洋、王阿忠、祝诗发

第 10 章：展树中、祝诗发、刘海洋、江焕峰

第 11 章：祝诗发、刘海洋、江焕峰

第 12 章：戚朝荣、刘海洋、江焕峰、祝诗发

第 13 章：展树中、祝诗发、江焕峰

第 14 章：尹标林、祝诗发、江焕峰

第 15 章：任颜卫、展树中、祝诗发、江焕峰

第 16 章：刘海洋、祝诗发、江焕峰

我们非常感谢曾伟教授在审读书稿时所提出的宝贵意见，伍婉卿博士和研究生沈涌达在全书图片扫描和格式修订方面所做的大量工作。我们还要感谢那些为本书的翻译工作默默付出过，但又未能在书中一一提及的同事、朋友以及学生们。当然，特别要感谢负责本书出版工作的科学出版社周巧龙编辑的热情帮助，正是在她的理解、支持和鼓励下，才使得本书得以与读者见面。

最后，谨把此书献给我们的导师们，是他们培养了我们对科学研究的浓厚兴趣。如果此书能够让更多的年轻科技工作者受益，薪火相传，对我们而言将是莫大的荣幸。

江焕峰(jianghf@scut. edu. cn)

祝诗发(zhusf@scut. edu. cn)

2012 年 4 月于华南理工大学

# 缩写符号表

| | |
|---|---|
| [ ] | 络合物分子或离子 |
| □ | 空配位点或配位不稳定配体 |
| 1°, 2°,… | 一级,二级,… |
| A | 缔合取代(4.4 节) |
| acac | 乙酰丙酮 |
| AO | 原子轨道 |
| atm | 大气压,1 atm=1.013 25×$10^5$ Pa |
| bipy | 2,2′-联吡啶 |
| Bu | 丁基 |
| cata | 催化剂 |
| CIDNP | 化学诱导动态核极化(6.3 节) |
| CN | 配位数 |
| cod | 1,5-环辛二烯 |
| coe | 环辛烯 |
| Cot | 环辛四烯 |
| Cp,Cp* | $C_5H_5$,$C_5Me_5$ |
| Cy | 环己烷 |
| $\delta$ | 部分电荷,化学位移(NMR) |
| $\Delta$ | 晶体场分裂能(1.4 节) |
| D | 解离取代机理(4.3 节) |
| $d_\sigma$,$d_\pi$ | $\sigma$受电子和$\pi$授电子金属轨道(1.4 节) |
| diars | $Me_2AsCH_2CH_2AsMe_2$ |
| dpe 或 dppe | $Ph_2PCH_2CH_2PPh_2$ |
| DMF | *N*,*N*-二甲基甲酰胺 |
| dmg | 丁二酮肟 |
| dmpe | $Me_2PCH_2CH_2PMe_2$ |
| DMSO | 二甲基亚砜 |
| $d^n$ | 电子构型(1.4 节) |
| $\eta$ | $\pi$键配体的齿合度 (2.1 节) |
| E, $E^+$ | 泛指亲电试剂,如 $H^+$ |

| | |
|---|---|
| e | 电子，如 18e 规则 |
| e. e. | 对映体过量(9.2 节) |
| en | $H_2NCH_2CH_2NH_2$ |
| eq | 当量 |
| Et | 乙基 |
| EPR | 电子顺磁共振 |
| eu | 熵的单位 |
| Fp | $(C_5H_5)(CO)_2Fe$ |
| *fac* | 面式（立体化学） |
| Hal | 卤素 |
| $HBpz_3$ | 三吡唑基硼 |
| HOMO | 最高占有轨道 |
| $I$ | 核自旋 |
| IPR | 同位素共振微扰(10.8 节) |
| IR | 红外 |
| $\kappa$ | $\sigma$ 键配体的齿合度(2.1 节) |
| L | 泛指配体，特指 2e 配体（L 型配体成键模式在 2.1 节中有讨论） |
| $L_nM$ | 泛指配位有 $n$ 个配体的金属碎片 |
| Lin 或 lin | 线形 |
| LUMO | 最低空轨道 |
| $\mu$ | 桥联(1.1 节) |
| *m*- | 间位 |
| Me | 甲基 |
| *mer* | 经式（立体化学） |
| $m_r$ | 约化质量 |
| MO | 分子轨道 |
| $\nu$ | 频率 |
| nbd | 降冰片二烯 |
| NMR | 核磁共振(10.2～10.8 节) |
| NOE | 核磁 Overhauser 效应（10.7 节） |
| Np | 新戊基 |
| Nu, $Nu^-$ | 泛指亲核试剂，如 $H^-$ |
| *o*- | 邻位 |
| OAc | 乙酸根 |

| | |
|---|---|
| OS | 氧化态(2.4 节) |
| *p*- | 对位 |
| Ph | 苯基 |
| py | 吡啶 |
| solv | 溶剂 |
| $T_1$ | 自旋晶格弛豫时间 |
| thf | 四氢呋喃 |
| triphos | $MeC(CH_2PPh_2)_3$ |
| TBP 或 trig. bipy | 三角双锥(表 2.6) |
| tmeda | $Me_2NCH_2CH_2NMe_2$ |
| TMS | 三甲基硅基 |
| TTP | 三帽三棱柱体 |
| X | 泛指 1e 阴离子配体(2.1 节) |

# 目 录

# 第1章　引　　言

## 1.1　为什么学习有机金属化学

有机金属化学是在无机化学和有机化学相互渗透过程中发展起来的。金属中心和有机片段相互结合形成单一分子后，两者的性质都发生了深刻的变化。最先发现的一些例子是处于元素周期表中 $s$ 和 $p$ 区的主族元素（第 1 族、第 2 族和第 13～18 族）。特别是有机锂、有机镁、有机锌和有机铝化合物，它们能提供稳定的且高度活泼的可用作亲核试剂或强碱的碳负离子，这些试剂的出现对有机化学的发展产生了革命性的影响。在 20 世纪，这些试剂结合标准手套箱技术，已被广泛应用到各种有机化学反应中。

随后发展起来的过渡金属有机化学给有机化学带来了不同的影响，主族金属有机化合物通常是化学计量的试剂，而过渡金属有机化合物则通常用作催化剂，这些催化剂有若干优点：它们不但能提高已知反应的选择性，而且也为复杂分子的合成提供了新的合成路线；催化剂用量很少，通常是底物的 1%（摩尔分数），有时甚至只需要底物的百万分之一；采用主族金属有机化合物作为反应试剂会产生相应的废弃物，而采用过渡金属有机化合物作为催化剂则能避免该类废弃物的形成，可以认为对绿色化学有贡献。

有机金属化合物在工业上的应用可追溯到 19 世纪 80 年代。当时 Ludwig Mond 发现纯净的镍可以通过镍和一氧化碳反应形成气态的 $Ni(CO)_4$，然后再热分解来制备。

20 世纪 30 年代人们利用 $Co_2(CO)_8$ 催化氢甲酰化反应是早期金属有机化合物用作催化剂的例子之一，那时人们研究反应靠经验，对机理的理解还非常有限。后来，许多基于过渡金属催化剂的工业过程被发展起来，其中最著名的例子有：烯烃聚合得到聚乙烯和聚丙烯、尼龙制造过程中丁二烯的氢氰化反应、乙酸生产中甲醇和一氧化碳的反应以及与硅树脂材料相关的氢硅化反应。这些反应的重要特点之一便是原子经济性，如直接将甲醇和一氧化碳转化成乙酸的反应，反应物中的所有原子都转化成产物，理论原子经济性为 100%。

无机化学在很多方面也受有机金属化学的影响。材料的合成（如薄膜和纳米颗粒）通常是以有机金属化合物为前体。已经商业化的手机显示屏就是含有有机金属发光材料的发光二极管。

传统上人们认为生物无机化学是和配位化学相关的，因为配位化学是研究金属离子和含 N 或 O 原子的配体(如咪唑或乙酸根)相互作用的学科；而金属酶中的金属原子则通常和 N 或 O 原子相互结合。但最近研究表明，日趋增加的金属酶都含有一种新的有机金属配位环境，即金属离子与配体通过碳原子相连，此类配体如 CO 或甲基。具有药用的有机金属化合物也开始被用作药物或显像试剂。

新能源研究同样也受益于有机金属催化剂，特别是气候的变化迫使人们加倍关注这个重要的领域。

## 1.2 配位化学

即便在有机金属化合物中，N 或 O 共配位的配体也非常常见，实际上，配位化学和有机金属化学之间的区别随着相互间越来越多的交叉渗透已经变得不明显了。

金属与配体间的成键理论最先是为配位化合物建立的。因此，本章有关配位化学的一些重要知识点是建立在“配位化学之父” Alfred Werner 的工作基础上的。

理解配位化学和有机金属化学的关键是 $d$ 电子。主族化合物要么没有 $d$ 电子(如锂)，要么填满电子的 $d$ 轨道过于稳定不能有效地参与成键(如硅)。过渡金属(第 3～12 族)通常有填充部分电子的 $d$ 轨道，这些 $d$ 电子赋予了它们特有的化学性质。有些金属离子没有 $d$ 电子(如 $Ti^{4+}$)或具有全充满的 10 个 $d$ 电子(如 $Zn^{2+}$)，其性质与主族元素更类似。

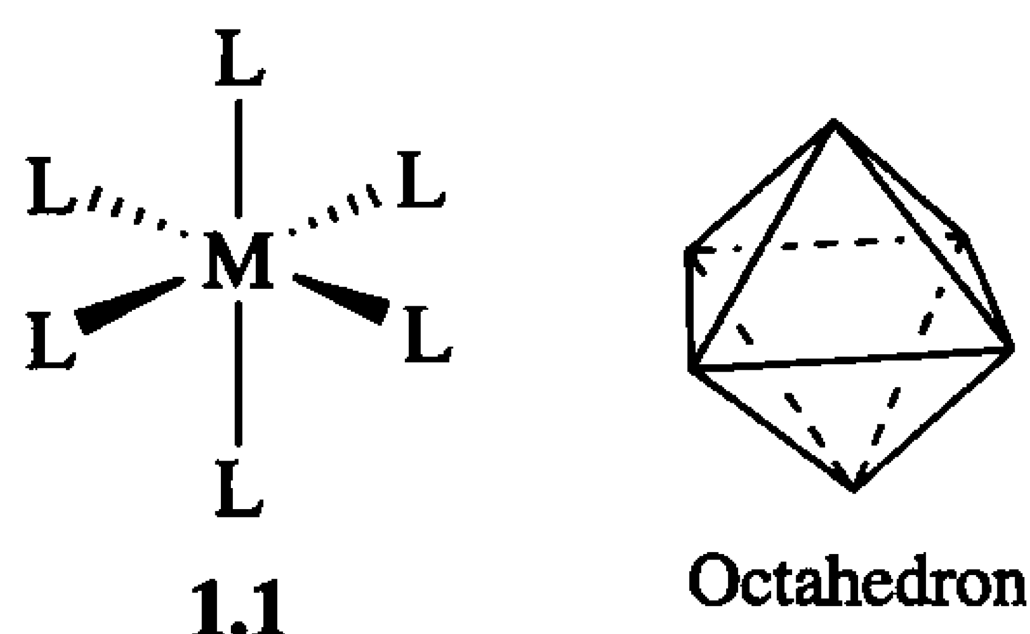
过渡金属离子能够和配体(L)进行配位得到配合物 $ML_n$，如大家所熟知的水合离子 $[M(OH_2)_6]^{2+}$ (M=V,Cr,Mn,Fe,Co,Ni)。有机金属化学是配位化学的一个分支，其配合物中含有 M—C 或 M—H 键，如 $Mo(CO)_6$。相对于其他配合物来说，有机金属物种的共价键性质更加明显，其金属更容易被还原。通常和低价金属进行配位的典型配体有：一氧化碳、烯烃和芳烃，生成的配合物如 $Mo(CO)_6$、$(C_6H_6)Cr(CO)_3$或 $Pt(C_2H_4)_3$。

## 1.3 瓦尔纳配合物

那些人们早已熟知的金属与非碳配体相连的配合物常称为经典配合物或瓦尔纳配合物(Werner complexes)，如$[Co(NH_3)_6]^{3+}$。最简单的金属-配体键也许就是 $L_nM—NH_3$，一个氨分子和一个金属相连，而该金属通常还连有其他配体 $L_n$。游离的氨分子将其一对孤对电子给予金属成键形成配合物。金属是一种能够接受若干个路易斯碱配体上孤电子对的多价路易斯酸。

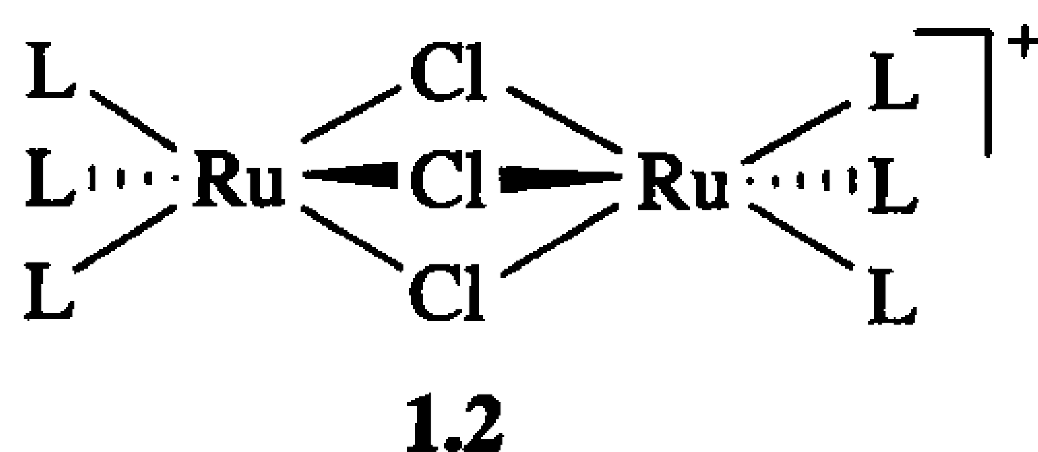
### 1.3.1 立体化学

最常见的配合物类型为 $ML_6$，其结构通常是毕达哥拉斯正多面体之一的正八面体(Octahedron)几何构型，配体占据正八面体的六个顶点。这种结构既使金属-配体间距离最短，又使配体和配体间非键距离最远。一般配合物的命名是根据毕达哥拉斯规则来确定，即由“面”的数量而不是“顶点”的数量决定，这一点在配位化学家看来，他们可能会感到遗憾。继 $ML_6$(**1.1**)之后，较常见的类型有 $ML_5$ 和 $ML_4$。**1.1** 中实楔形和虚楔形分别指位于纸平面的前面和后面。



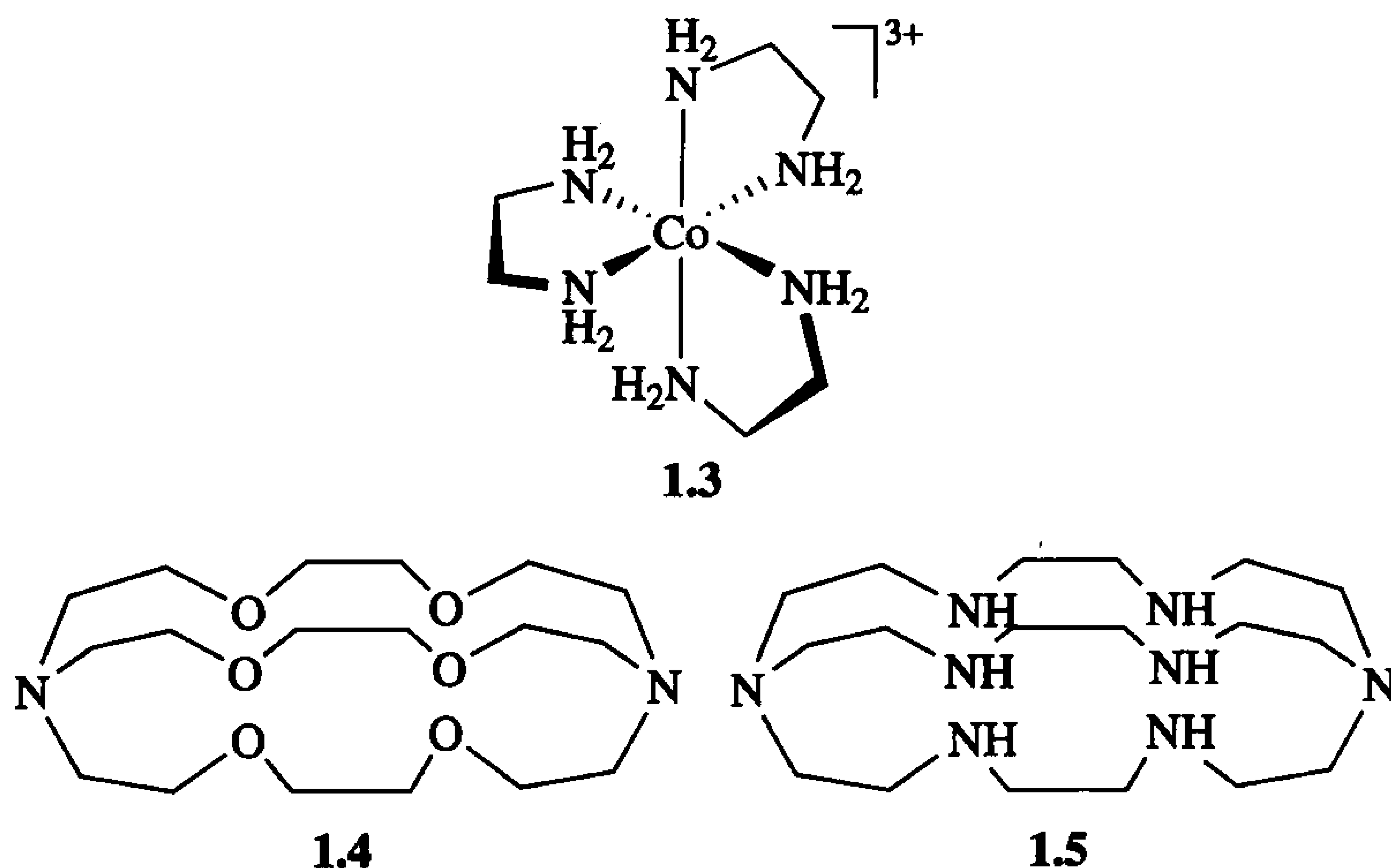

由金属和配体组成的配合物可能会带有净电荷，即配合物离子，如 $(PtCl_4)^{2-}$。它和对应的抗衡离子一起被称为配合物盐，如 $K_2(PtCl_4)$。有时，阴离子和阳离子可能都是配合物，如名字很优雅的“马格纳斯绿盐”$[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$，方括号用于隔离单个配合物分子或离子，以免混淆。

含有一对以上孤对电子的给体原子的配体可以为两个或两个以上金属提供孤对电子，但给每个金属提供一对孤对电子，这就形成了多核配合物，如橙色晶体化合物 **1.2**($L=PR_3$)。桥基用希腊字母 $\mu$ 表示，如$[Ru_2(\mu\text{-}Cl)_3(PR_3)_6]^+$。请注意配合物 **1.2** 可被认为是共享一个平面的两个八面体，该平面含三个氯桥。




### 1.3.2 螯合效应

配体可拥有多个配位原子，且每个原子都有孤电子对，如乙二胺($NH_2CH_2CH_2NH_2$，通常缩写为“en”)。此类配体最常见的是为同一金属提供两对孤对电子，从而形成一个环状化合物(**1.3**)。这种现象称为螯合(chelate)，“Chelate”是从希腊文爪子“Claw”衍生过来的。螯合配体可以是二齿的，如乙二胺；或者是多齿的，如 **1.4** 和 **1.5**。




1.3

1.4　　　　1.5

前苏联学者 Chugaev 首次注意到：与同类单齿配体相比，螯合配体要难置换得多，原因如式 1.1 所示：



$$[M(NH_3)_6]^{n+} + 3en \longrightarrow [M(en)_3]^{n+} + 6NH_3 \qquad (1.1)$$

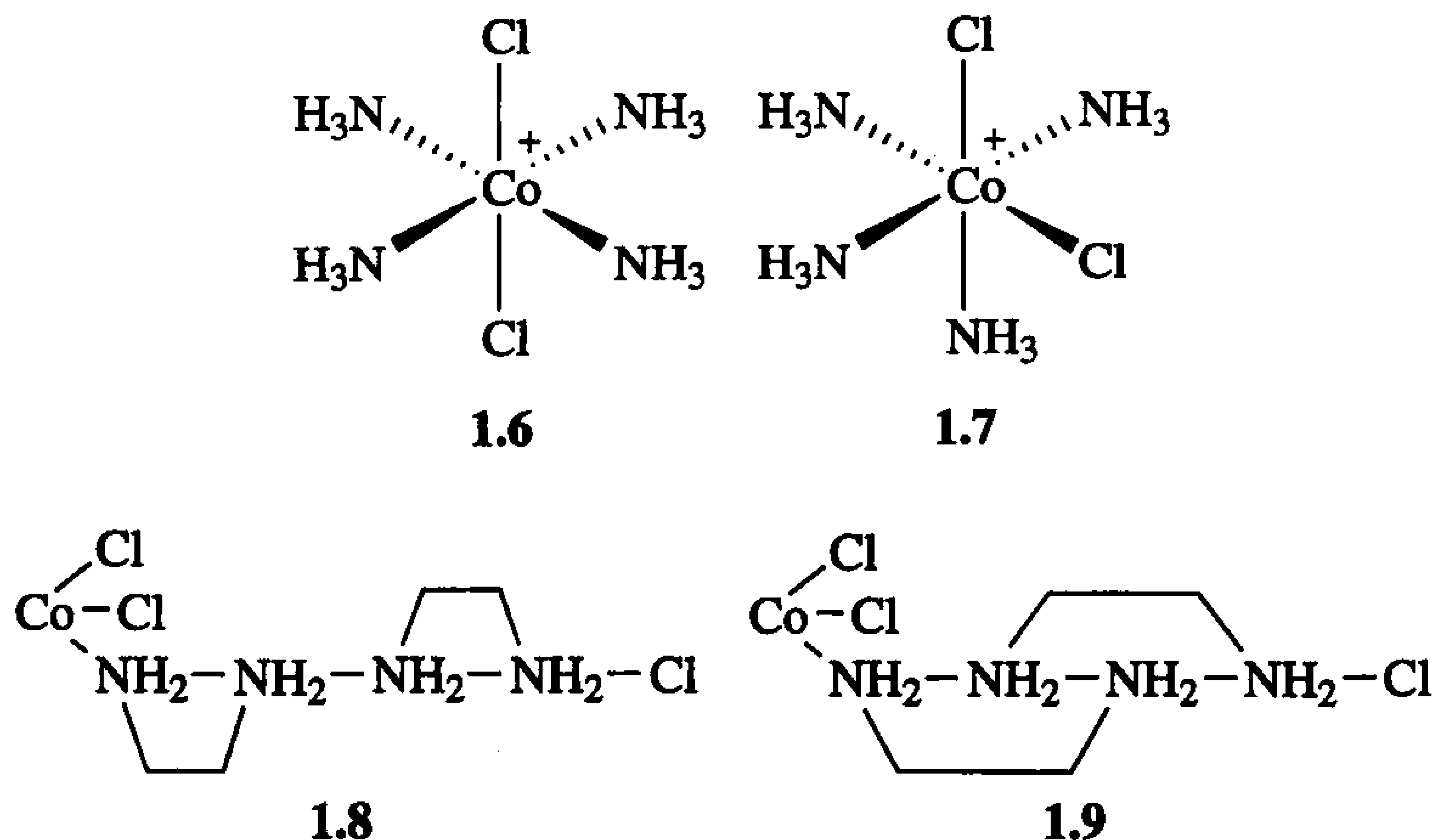
三齿配体的形成释放出 6 个氨分子，粒子的数量从 4 个增加到了 7 个，这导致熵的增加，从而有利于螯合的形成。通常每个螯合环能使如式 1.1 所示反应的平衡常数系数增加大约 $10^5$。形成配合物的平衡常数通常也称“形成常数”，数值越大，配合物越稳定。

螯合不仅使配合物更加稳定，而且也使配位原子在形成的产物中占据相邻或顺式位置。带有三个或三个以上配位原子的多齿配体也是存在的。大环配体如 **1.4** 和 **1.5** 能使形成常数值额外增加（大环效应），但它们常被冠以相当不吉利的名字：如穴状化合物（**1.4**）和墓穴化合物（**1.5**）。[1]

### 1.3.3　瓦尔纳配合物

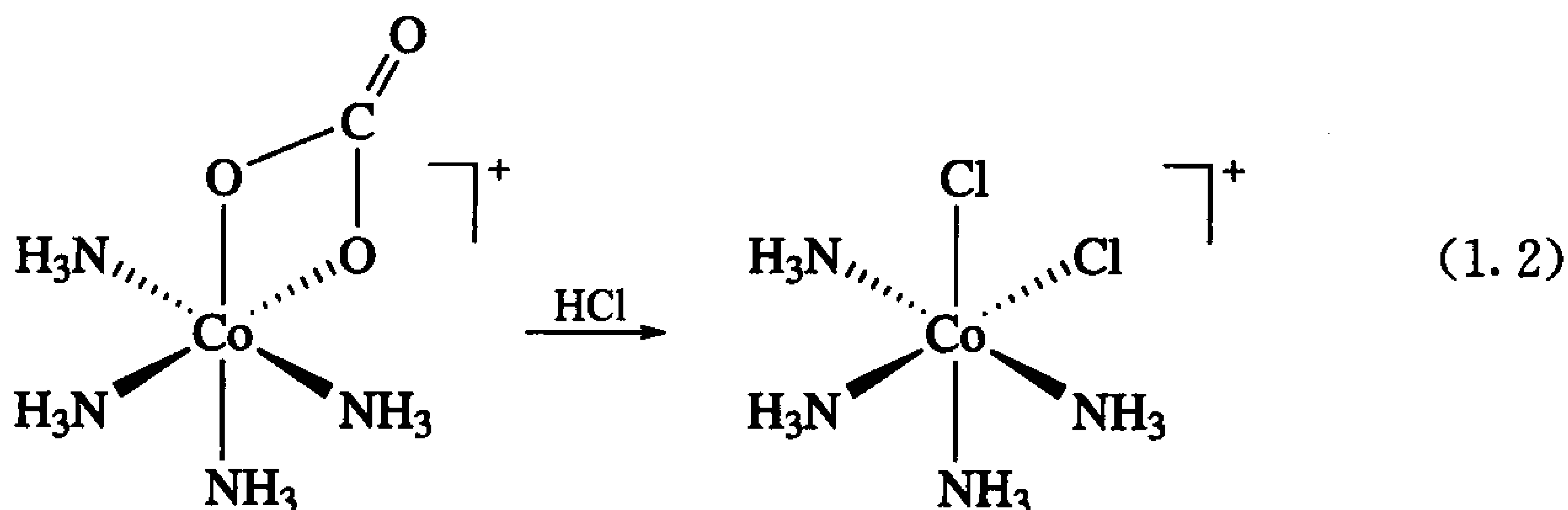
1893 年，年轻科学家 Alfred Werner（阿尔弗雷德・瓦尔纳）对人们熟知的钴氨配合物（氨基配合物）的结构进行了推测。Alfred Werner 认为：金属离子是被六个配体以八面体阵列所包围（如 **1.6** 和 **1.7**）。20 年后，他建立起了配位化合物的现代结构图形。他反对当时盛行的有关钴氨配合物的主要理论，该理论认为配体是相互连在一起成链状，只有链的末端才和金属相连（**1.8** 和 **1.9**）。传统学派代表 Jørgensen 反对 Werner 的这种“暴动”行为，他不愿意接受 1 个三价金属 Co 离子能够与 6 个基团成键的观点，因为在“链理论”中，钴是绝对不能超过三根键的。当 Werner 每次找到对其理论有利的证据时，Jørgensen 同样会寻求新的途径来解释“链理论”也符合这些新的事实。比如，配位理论预测 $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$ 应该有两个异构体（**1.6** 和 **1.7**），而当时只发现了一个绿色异构体，现在我们称其为反式异

构体(**1.6**),因为两个氯原子占据八面体处于反式的顶点。

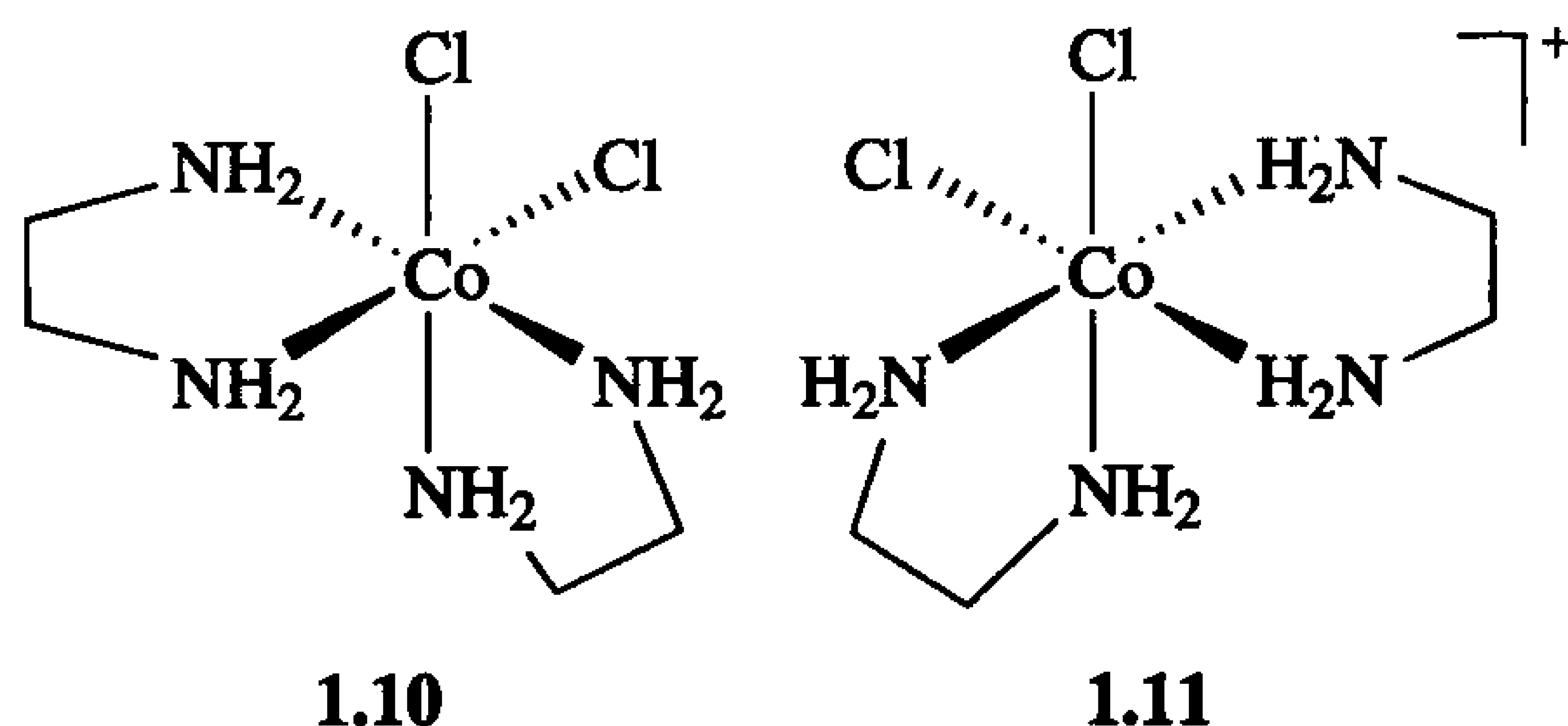



根据瓦尔纳理论,应该还有一个顺式异构体(**1.7**),在该异构体中两个氯原子占据相邻的位置。通过变换阴离子配体,Werner 获得了硝基配合物$[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]^+$绿色和紫色两个异构体。而 Jørgensen 相当理直气壮(但却错误)地回击了这一发现,他认为这两个异构体只是因为硝基和金属结合方式的不同(连接异构体),其中一个通过氮原子($Co—NO_2$)相结合,另一个通过氧原子(Co—ONO)相结合。接着 Werner 又指出$[Co(en)_2Cl_2]^+$有两个异构体,一个绿色、一个紫色。在这个例子中,不存在“连接异构现象”。而 Jørgensen 则根据 **1.8** 和 **1.9** 两个链异构体的拓扑学不同对该发现置之不理。

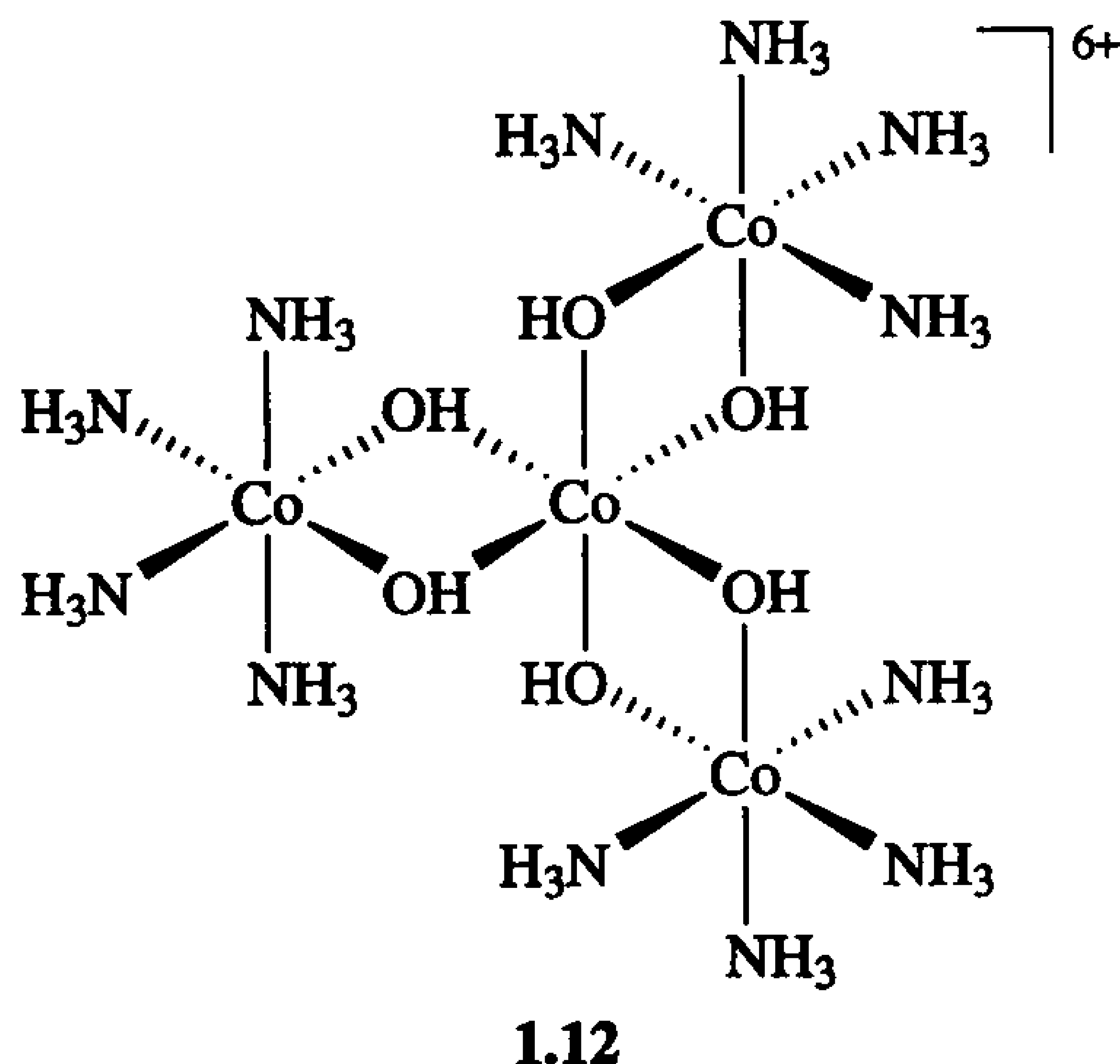
1907 年,Werner 通过一条巧妙的路线(式 1.2),从碳酸盐$[Co(NH_3)_4(O_2CO)]$出发,终于成功地合成出难以制备的$[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$紫色异构体。在$[Co(NH_3)_4(O_2CO)]$中,螯合的二价阴离子碳酸根中的两个氧原子一定是处于顺式的。在 0℃条件下,用盐酸处理释放出二氧化碳,得到处于顺式的两个氯。Jørgensen 在收到了 Werner 寄来的紫色的顺式配合物后承认了自己的失败。




最后,Werner 拆分了具有$[Co(en)_2Cl_2]^{2+}$通式(**1.10** 和 **1.11**)的部分化合物的光学异构体,只有八面体排列才能够解释这些配合物的光学异构现象。




即使这一点也受到了“只有有机化合物才可能有光学活性，光学活性必须依赖于有机配体”的观点的挑战。对此，Werner 通过拆分只含有无机成分的配合物 **1.12** 进行了回应。该配合物具有极高的比旋光度(36 000°)，需要 1000 次的重结晶才实现完全拆分。为此，Werner 获得了 1913 年度诺贝尔化学奖。




## 1.4 反位效应

前面是关于三价钴配合物的例子［三价钴通常用 Co(III)表示，III 代表金属中心的氧化态为正三价(见 2.4 节)］，而下面是关于 Pt(II)配合物的例子。20 世纪 20 年代 Chernaev 发现，某些配体(L$^t$)的存在有助于其反位配体(L)的离去以及被外来配体取代。这种更有效地活化反位配体的作用被认为其具有更强的反位效应。至于为什么会出现这种情况将在 4.3 节和 4.4 节中详细讨论，现在我们只需要知道反位效应在 Pt(II)配合物的取代反应中最明显。反位效应最强的配体要么能形成格外稳定的 $\sigma$ 键，如 L$^t$＝$H^-$、$Me^-$ 或 $SnCl_3^-$；要么能形成非常强的 $\pi$ 键，如 L$^t$＝CO、$C_2H_4$ 和硫脲［$(NH_2)_2CS$，通常用 tu 表示］。

这些配体也能弱化其反位的金属-配体键(M—L)，在 X 射线单晶衍射结构中

表现为 M—L 键长变长；这种弱化作用也能在其他一些光谱参数中得到体现，如核磁共振谱中 M、L 的偶合常数(见 10.4 节)或红外谱图中 M—L 的伸缩振动频率 $\nu$(M—L) (见 10.9 节)。取代反应中的反位效应(trans effect)区别于热力学性质中由于基态能量变化引起的反位影响(trans influence)，反位效应是指取代反应速率的差别。因此，随着 $L^t$反位效应的增大，其基态和激发态间能量差是减少的。

Pt(II)所采取的配体几何构型和 Co(III) 不同，Pt 配合物中的配体位于四边形的角上，金属处于正方形的中心，这种构型称为平面四边构型(**1.13**)。

**1.13**

反位效应的重要应用之一是合成配合物的某些特定异构体。式 1.3 和式 1.4 利用 Cl 和 $NH_3$的反位效应次序 Cl > $NH_3$ ($L^t$ = Cl)分别合成了 $Pt(NH_3)_2Cl_2$顺式和反式两个异构体。这个例子在实际应用中也是非常有趣的，因为顺式异构体是重要的抗肿瘤药物，而反式异构体是无效的。在两个例子中，取代反应的第一步都只能得到单一的异构体，在式 1.3 中，因为 Cl 原子的反位效应比 $NH_3$大，反式构型的 Cl 原子更不稳定，易被取代，因此，第二步形成顺式异构体。类似地，式 1.4 中第一个氨分子被氯原子取代之后，和氯原子处于反位的 $NH_3$呈现不稳定化，发生取代反应后得到最终的反式产物。

$$[PtCl_4]^{2-} \xrightarrow{NH_3} [PtCl_3(NH_3)]^{-} \xrightarrow{NH_3} cis\text{-}[PtCl_2(NH_3)_2] \tag{1.3}$$

$$[Pt(NH_3)_4]^{2+} \xrightarrow{Cl^-} [PtCl(NH_3)_3]^{+} \xrightarrow{Cl^-} trans\text{-}[PtCl_2(NH_3)_2] \tag{1.4}$$

典型的 Pt(II)体系反位效应(trans effect)顺序如下，对于不同的中心金属和氧化态，该顺序会有所变化。

$$OH^- < NH_3 < Cl^- < Br^- < CN^-, CO, C_2H_4, CH_3^- < I^- < PR_3 < H^-$$

← low trans effect　　　　high trans effect →

## 1.5 软配体对硬配体

配体(ligand)的性质和数量对调控金属的电子、空间环境以及配合物的反应

性质都是至关重要的。螯合配体的配位原子能够可靠地以特定的排列方式被引入，如 $H_2NCH_2CH_2NH_2$ 中的两个氮原子是顺式成键的。根据配体是倾向于形成离子键还是共价键的不同可以分类为硬配体或软配体。同样地，金属也有软硬之分。硬的配体和硬的金属间的组合、软的配体和软的金属间的组合是有利的匹配，而硬-软组合则是不利的。

表 1.1 列出了不同金属离子(酸)-卤素离子(碱)间的形成常数[2]，正的数越大表示其所对应的金属离子和卤素离子间的成键作用越强。$F^-$ 离子是卤素离子中最硬的碱，其体积小，难极化，主要形成离子键。它和硬酸 $H^+$ 是一个良性匹配，因为 $H^+$ 的体积也很小，难极化。因此，这种硬-硬组合是一个稳定的组合，HF 是一个弱酸。

**表 1.1　一些软硬酸碱的形成常数***

| Metal Ion (Acid) | Ligand (Base) | | | |
|---|---|---|---|---|
| | $F^-$ (Hard) | $Cl^-$ | $Br^-$ | $I^-$ (Soft) |
| $H^+$ (hard) | 3 | −7 | −9 | −9.5 |
| $Zn^{2+}$ | 0.7 | −0.2 | −0.6 | −1.3 |
| $Cu^{2+}$ | 1.2 | 0.05 | −0.03 | — |
| $Hg^{2+}$ (soft) | 1.03 | 6.74 | 8.94 | 12.87 |

* 数值为$[M.aq]^{n+}+X^- \rightleftharpoons [MX.aq]^{(n-1)+}$平衡常数的负对数，显示出 $H^+$ 和 $Zn^{2+}$ 是硬酸，易与 $F^-$ 有较强的结合；$Cu^{2+}$ 处于中间状态；$Hg^{2+}$ 是非常软的酸，与易极化的卤离子紧密结合。

$I^-$ 是卤离子中最软的碱，其体积大，易极化，主要形成共价键；而 $Hg^{2+}$ 同样体积大、易极化(软酸)，两者是最佳组合。因此，高极化意味着成键双方易于形成共价键。$Hg^{2+}/I^-$ 这种软-软组合也是非常好的组合(是目前元素周期表中已知的最佳组合)，主要形成共价键。

在元素周期表中，软碱是处于第二周期以后，有孤对电子的原子(如 $Cl^-$、$Br^-$、$PPh_3$)，或具有双键或叁键的结构(如 $CN^-$、$C_2H_4$、苯环)。软酸在周期表中也可以是第二周期后的离子(如 $Hg^{2+}$)或含有某些相对电正性的结构(如 $BH_3$)或低价金属(≤2)[如 Ni(0)、Re(I)、Pt(II)、Ti(II)]。有机金属化学很重要的一部分内容是由软-软作用主导的(如金属羰基化合物、烯烃和芳香烃化学)。

## 1.6　晶体场理论

利用晶体场理论(CFT)理解过渡金属配合物的光谱、结构以及磁场是一个重要的进步，该理论是研究配体如何影响过渡金属 $d$ 轨道。为此，我们需要对配体进行一个最简单的合理假设：配体起负电荷的作用。例如，$Cl^-$ 作为配体时只考虑

它的净负电荷；$NH_3$为配体时，把氮原子上的孤电子对看作负离子的局部浓度。如果把金属离子想象成在空间上是孤立存在的，那么其 $d$ 轨道相互简并(能量相同)。当配体 L 从正八面体的六个方向($\pm x,\pm y,\pm z$)靠近金属时，金属的 $d$ 轨道发生了如图 1.1 所示的变化。那些指向配体的金属 $d$ 轨道($d_{x^2-y^2}$和 $d_{z^2}$)，由于受到配体负电荷的去稳定化作用，使得轨道的能量升高。而那些偏离配体方向的轨道($d_{xy}$、$d_{yz}$和 $d_{xz}$)则较少受到去稳定化的影响。

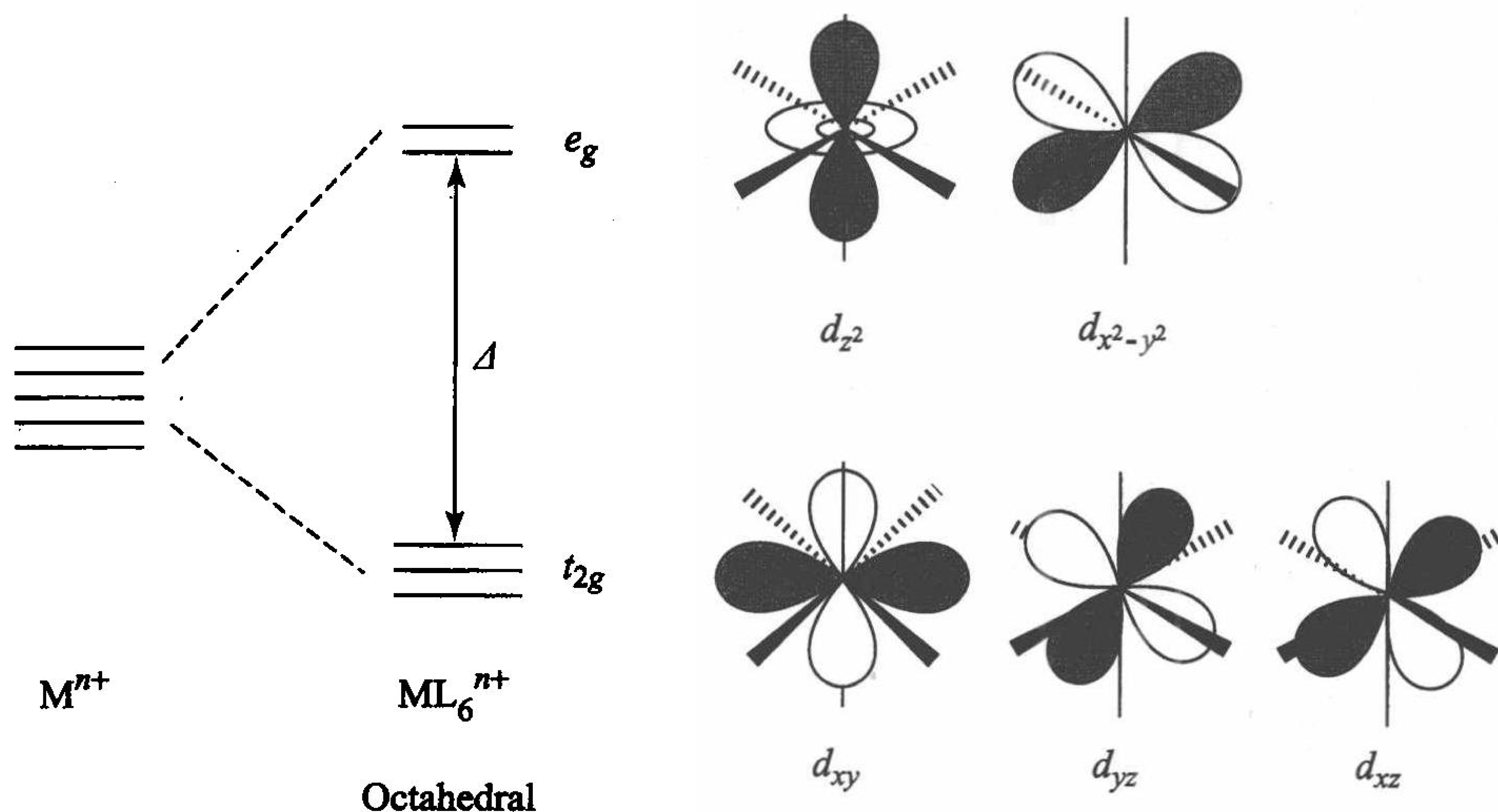



图 1.1 配体从正八面体的六个方向($\pm x,\pm y,\pm z$)靠近金属时的 $d$ 轨道变化。图中阴影部分用来表示 $d$ 轨道的对称性(非占有轨道)，阴影部分的 $\psi$ 值具有相同的正负号。为方便起见，能量显示负数是相对于 $d$ 轨道的平均能量而言的

上述轨道中去稳定化作用最强的两个轨道通常用其对称性符号 $e_g$来表示，或简单表示成 $d_\sigma$(因为它们指向 M—L $\sigma$ 成键方向)。另外，三个较稳定的轨道用 $t_{2g}$表示，或简单表示成 $d_\pi$，它们没指向配体却能够和配体形成 $\pi$ 键。$d_\sigma$ 和 $d_\pi$之间的能级差通常称为晶体场分裂能，用 $\Delta$ 表示(有时也用 $10Dq$ 表示)，它们由配体的有效负电荷数值，也就是配体性质决定。$\Delta$ 值越大，金属和配体间的键(M—L)越强。

## 1.6.1 高自旋与低自旋

处于周期表中第 9 族的钴元素原子的核外电子构型为[Ar]$4s^2 3d^7$，价电子数为 9。然而，一旦钴原子形成配合物，由于金属和配体间的成键作用，其 $d$ 轨道便变得比 $s$ 轨道更稳定。零价钴 Co(0)配合物的电子构型为[Ar]$4s^0 3d^9$，三价钴 Co(III)配合物的电子构型为[Ar]$4s^0 3d^6$，通常简写为 $d^9$ 和 $d^6$。晶体场的电子构型能够解释在瓦尔纳的研究中，三价钴离子具有形成八面体的强烈趋势的原因。三价钴是 $d^6$ 电子构型，其 6 个价电子刚好填满八面体场能量低的三个 $d_\pi$轨道，$d_\sigma$

没有电子填充。这是一种相当稳定的排列方式，其他 $d^6$ 电子金属，如 Mo(0)、Re(I)、Fe(II)、Ir(III)和 Pt(IV)也有形成八面几何构型的强烈趋势。实际上，目前在有机过渡金属化学中，低自旋 $d^6$ 是金属配合物中最为常见的类型。尽管在 $d^6$ 电子构型中，电子倾向于相互自旋配对(形成低自旋构型 $t_{2g}{}^6e_g^0$)，但是如果配体场的裂分足够小，那么电子偶尔也会重排得到高自旋的状态 $t_{2g}{}^4e_g^2$。在高自旋状态，正如洪特规则中所规定的那样，所有未配对电子都同向排列，如图 1.2 所示。高自旋状态形成的原因是相互配对电子数的减少降低了电子间的排斥力。此外，如果 Δ 足够大，那么 $e_g$ 轨道到 $t_{2g}$ 轨道能级差就足够驱使电子相互配对。配合物的自旋状态通常可以通过测量器磁矩来测定，即通过在一个磁场梯度中对配合物样品进行称量。低自旋 $d^6$ 离子是逆磁的，也就是说该分子受到磁场非常微弱的排斥，这和绝大部分有机化合物的性质相吻合，这些化合物的电子都是相互配对的。相应地，高自旋状态则是顺磁的，未成对电子受到磁场的吸引。这些配合物本身并不会形成像铁或镍(铁磁性)那样的永久磁场，因为在没有外界磁场存在下，晶体的自旋方向并不一致。但在测量磁矩时，它们能够对外界磁场进行响应，互相排列有序。

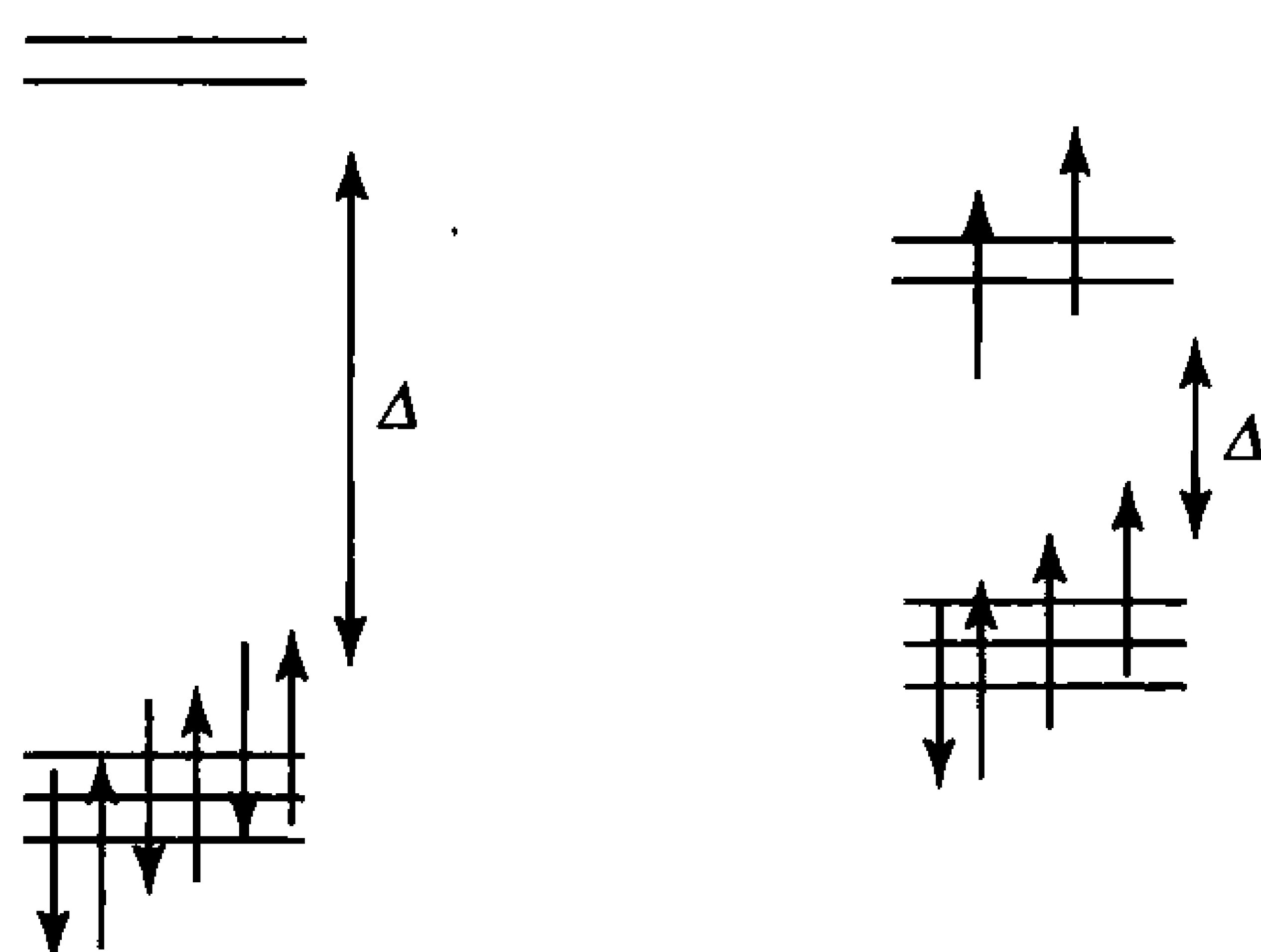



图 1.2　$d^6$ 金属离子的低自旋和高自旋可能取决于晶体场裂分能 Δ。
高的 Δ 采取低自旋形式(左)

由于晶体场分裂能 Δ 通常较大，大部分有机金属配合物是逆磁的，尽管如此，我们也不能忽略金属配合物或反应中间体是顺磁的可能性。对于价电子数是奇数的分子，其总是顺磁的，如 $d^5$ 配合物 $V(CO)_5$。具有偶数个价电子的分子，第一过渡系金属最可能采用高自旋状态，因为其晶体场分裂能 Δ 比后面几个过渡系金属的晶体场分裂能 Δ 更小。有时，低自旋和高自旋异构体具有几乎一样的能量，此时两种自旋状态异构体都可能存在，两者间比例随温度的变化而改变，如化合物 $Fe(dpe)_2Cl_2$。

### 1.6.2　惰性配位和活性配位

对于八面体场的 $d^7$ 离子，其中一个电子必须置于更高能级的(更不稳定的)$d_\sigma$

能级轨道形成低自旋的$t_{2g}^6e_g^1$，配合物呈现顺磁性(图 1.3)。这种体系的晶体场稳定能(CFSE)，比同是低自旋的$d^6$体系小，后者所有$d$电子填充在更稳定的$t_{2g}$能级轨道。这在两者的化学性质上能得到体现：八面体场的$d^7$离子配合物[如 Co(II)]比$d^6$类似物更加活泼，如$d^7$配合物的配体更容易离去，其原因是$d_\sigma$能级轨道在本质上属于 M—L 的$\sigma$反键轨道(见 1.5 节)。瓦尔纳之所以研究 Co(III)是因为它的配体较稳定不会离去。这就是为什么通常用 Co(III)和其他低自旋的$d^6$离子作为配位惰性的代表；$d^3$离子，如 Cr(III)，代表了另外一类稳定的电子构型，处于半充满状态，也属于配位惰性。因此，Co(II)和其他非$d^6$和$d^3$离子都被看成活性配位。第二过渡系和第三过渡系的过渡金属由于它们具有更高的晶体场裂分能$\Delta$和晶体场稳定能(CFSE)，因而能形成更惰性的配合物。

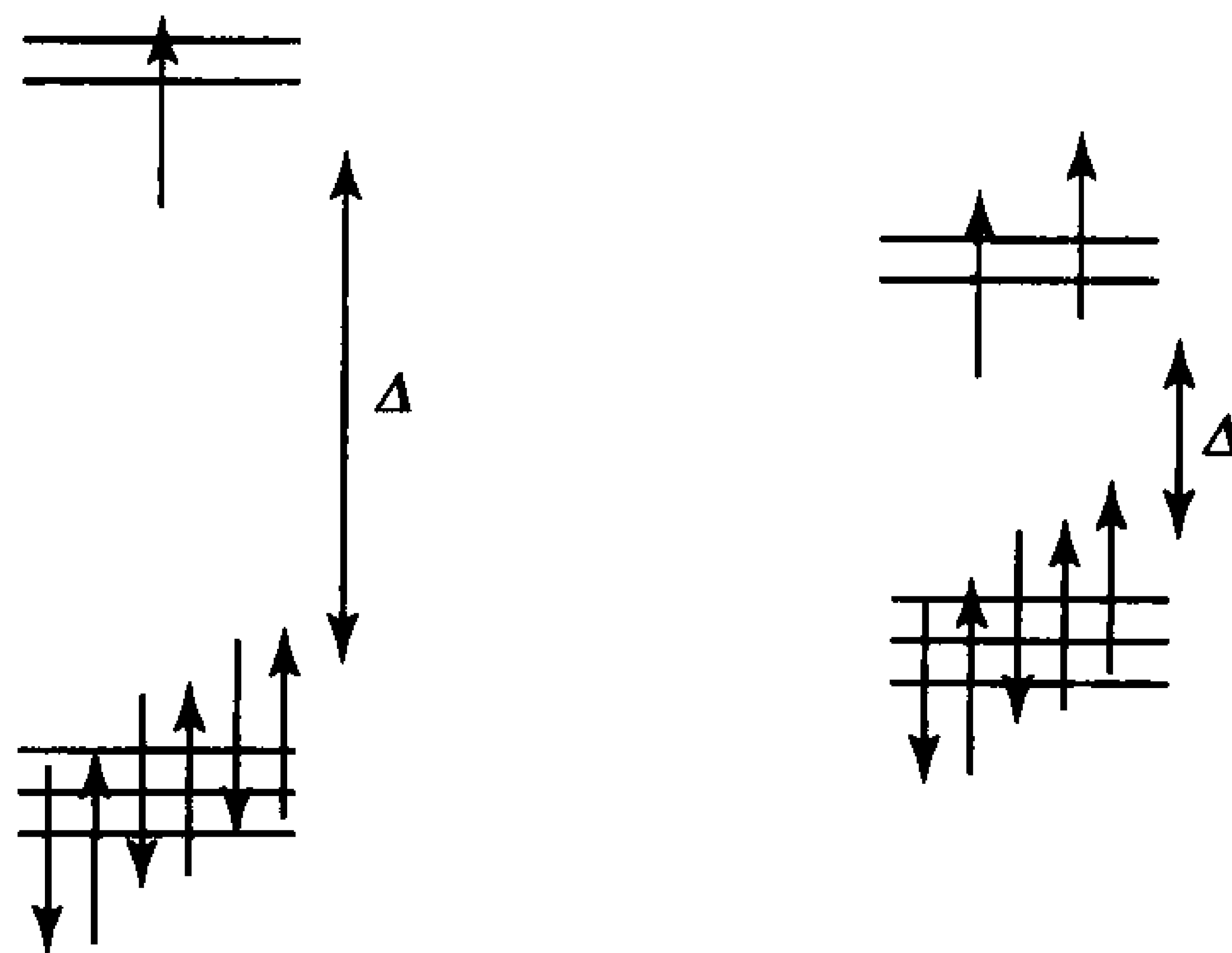



图 1.3　$d^7$八面体离子在低自旋(左)和高自旋状态(右)呈现顺磁性

### 1.6.3　姜-泰勒畸变

$d^7$电子低自旋结构及其他活性配位离子的不稳定性与配位化合物的几何构型的变化是密切相关的。只要一组具有相同能量的轨道或简并轨道被不均匀地填充时就会有姜-泰勒畸变(Jahn-Teller Distortion)。对于两个简并轨道，当有 1 个或 3 个$d$电子填充时就有姜-泰勒畸变，如在$d^7$低自旋情况下，只有其中一个$e_g$轨道是半充满的(图 1.4)。在同一轴上(如$z$轴)处于反位的两个配体，相对于那些在$xy$平面的 M—L 键长，根据$d_{z^2}$轨道和$d_{x^2-y^2}$轨道是否半充满，$z$轴上的两个配体 L 和金属 M 间的键长会变长或变短。根据晶体场理论，处于半充满的$d_{z^2}$轨道上的电子与处于$z$轴上的配体的孤电子对发生静电排斥作用导致 M—L 距离变长；类似的，如果$d_{x^2-y^2}$轨道半充满，则使处于$xy$平面的 M—L 间的距离变长。这种畸变能够帮助配体离去，因为相对于低自旋的$d^6$构型，其中 2 个或多个 M—L 键变大，键被削弱。高自旋$d^6$配合物，其$t_{2g}$三个轨道被不平均填充(图 1.2 右)，也会发生姜-泰勒畸变，但是由于此时这些轨道并不直接指向这些配体，因此，这种畸变效

应更小。

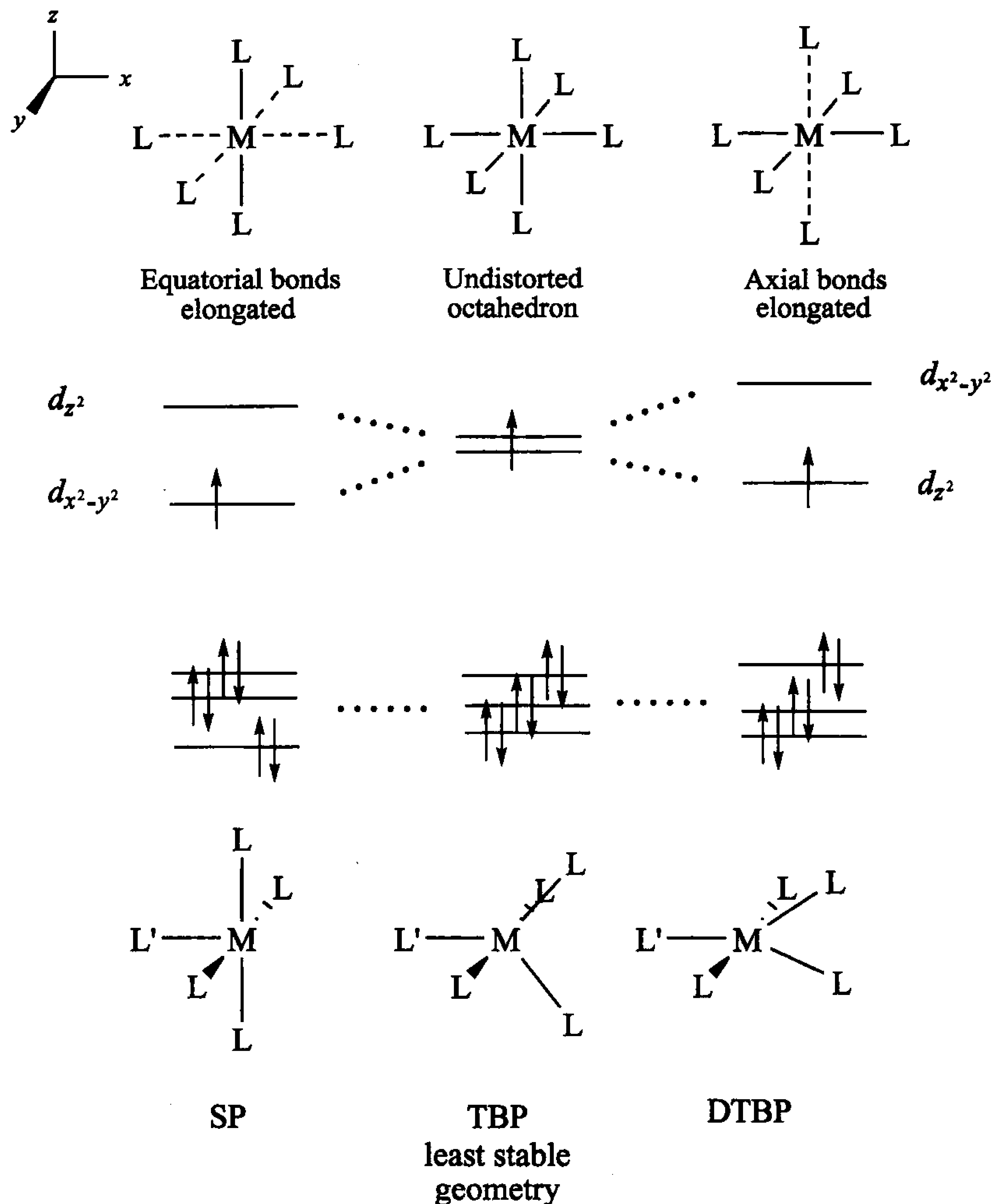
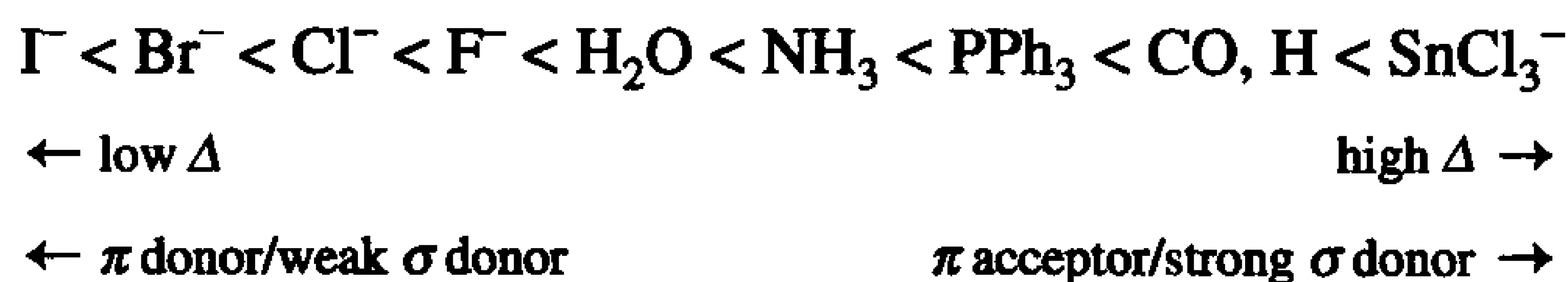



图 1.4 $d^7$低自旋情况的姜-泰勒畸变。$d_\sigma$ 轨道的不均匀填充导致姜-泰勒畸变，$xy$ $ML_4$(左)和 $z$ $ML_2$由于电子间排斥呈现 M—L 拉长。$d_\pi$ 状态较少发生裂分

## 1.6.4 低自旋与高自旋配体(Low- versus High-Field Ligands)

过渡金属配合物的颜色通常是由于 $d_\pi$与 $d_\sigma$ 之间存在能级差Δ 而吸收光产生的。因此，配合物的光谱能够用来直接测定这种能级差和配体的晶体场强度。所谓的高场配体，如 CO 和 $C_2H_4$，产生的能级差 Δ 大；而低场配体，如 $H_2O$ 或 $NH_3$，产生的能级差 Δ 小，小到自旋配对电子会解散，甚至 $d^6$ 电子构型也可能变成顺磁(图 1.2 右)。

常见配体的光谱化学序列，列出了常见配体的分裂能Δ的递增顺序，由此我们可以看出一般规律：如上面讨论过的，π给电子配体（如卤素或$H_2O$）是弱配位场配体；π受电子配体（如CO）则属于强配位场配体。然而，这些π效应并不是绝对的，如H没有π授受性质，然而却是一个很强的配位场配体，能够形成非常强的σ键M—H。




H和CO具有很强的M—L键（L＝H，CO），它们强烈倾向于形成逆磁配合物。高场配体，与具有高反位效应的配体一样，倾向于形成强的σ和（或）π键，但是两个系列配体的准确排序是有很大差别的。

### 1.6.5 奇数与偶数 $d^n$ 电子构型(Odd versus Even $d^n$ Configurations)

如果一个分子的价电子数为奇数，不是所有电子能全部相互配对。因此，当我们遇到一个具有奇数$d^n$电子构型的单核配合物（只含有一个金属原子）时，如$d^7$（$[Re(CO)_3(PCy_3)_2]$），它一定是顺磁的。然而，对于双核配合物，单个金属的电子是奇数时也能够相互配对，如逆磁$d^7$-$d^7$二聚体$[(CO)_5Re—Re(CO)_5]$。具有偶数个$d^n$价电子的配合物，根据其是高自旋还是低自旋状态，可以是逆磁，也可以是顺磁；然而在有机金属化学中，低自旋逆磁配合物要常见得多，因为常见的配体大多是高场配体。

### 1.6.6 其他几何构型

除了八面体场，四配位的正四面体和平面正方形也是比较常见的几何构型。正四面体场常见于$d^0$、$d^5$（高自旋）和$d^{10}$电子构型，如Ti(IV)、Mn(II)和Pt(0)，它们的电子是对称分布的，每个轨道分别填充0个、1个或2个价电子。此时，配体场的影响将不再起作用，四面体构型只考虑空间位阻，轨道的分布方式和正八面体场刚好相反：三个在上面，两个在下面（图1.5左），分裂能更小。$d^4$（低自旋）[如Re(III)]也可能是正四面体，此时，所有价电子只占据低能量轨道。

重要的平面正方形几何构型裂分情况要更加复杂（图1.5右），其相当于将正八面体构型$z$轴上的两个配体拿走后得到的构型，可认为是图1.4（右）的畸变极限。体系中最大的分裂能（图1.5中以Δ表示）将能量最高的两个轨道分开。因此，平面正方形构型在$d^8$（低自旋）构型中最为常见，其能量最高的轨道为空轨道[如Pt(II)]。此外，顺磁的$d^9$电子构型[如Cu(II)]，也常采用平面正方形。

具有相同的几何构型和配体，不同的金属离子可能具有完全不同的分裂能Δ。

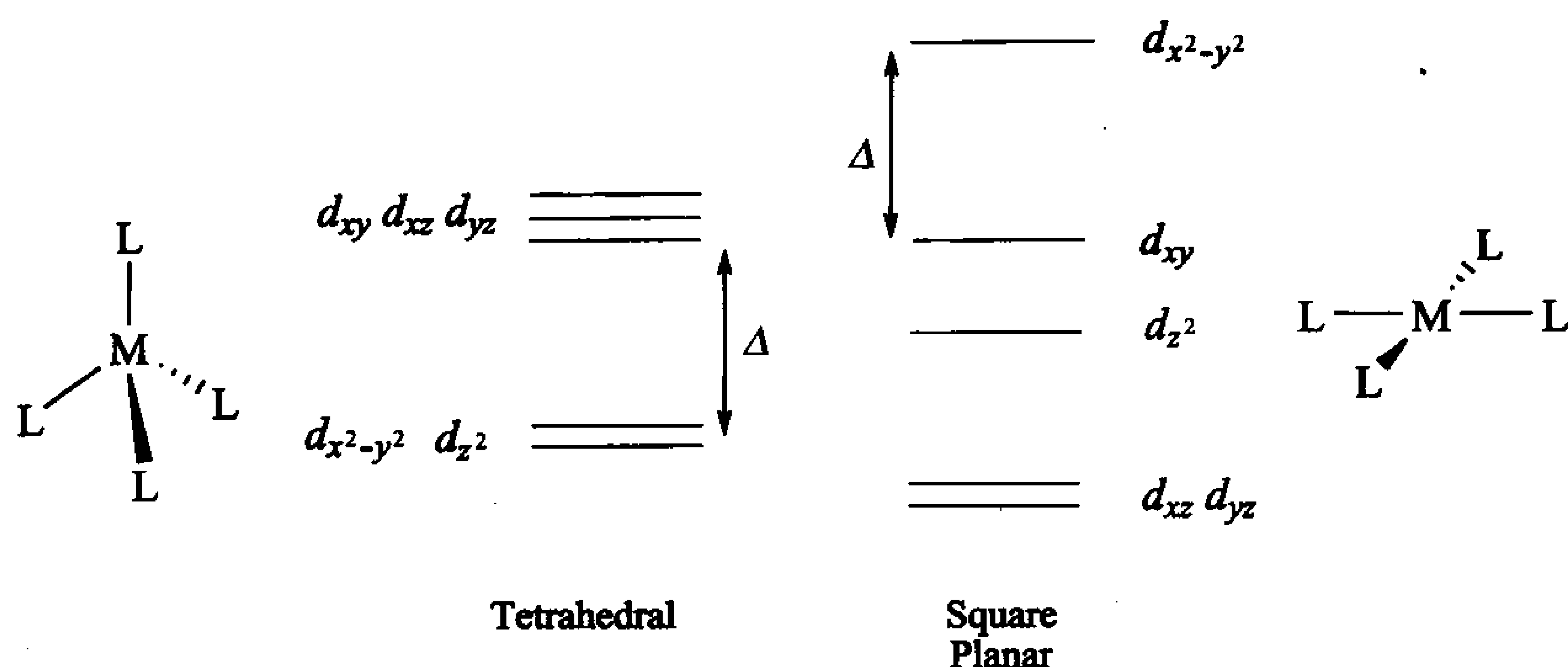
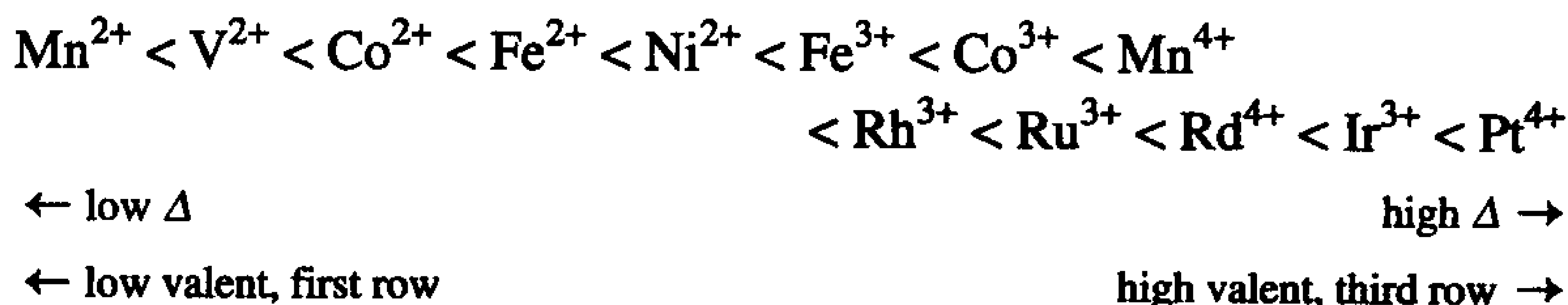



图 1.5 常见四配位几何构型正四面体和平面正方形的晶体场分裂能图。对于平面正方形，$z$ 轴垂直于平面四边形

比如，第一过渡系金属和低价态金属分裂能 Δ 通常较小，而第二及第三过渡系金属和高价态金属的分裂能 Δ 一般较大。该规律可以用金属离子的光谱化学序列来表示，它按照 Δ 变化的大小排序。



$$Mn^{2+} < V^{2+} < Co^{2+} < Fe^{2+} < Ni^{2+} < Fe^{3+} < Co^{3+} < Mn^{4+} < Rh^{3+} < Ru^{3+} < Rd^{4+} < Ir^{3+} < Pt^{4+}$$



高分裂能 Δ 意味着 M—L 键较强，因此，第三过渡系金属倾向于形成更强的 M—L 键，倾向于形成热力学上更稳定的配合物，得到逆磁配合物的可能性更大。想要比较具有相同金属和配体而金属的氧化态不同的体系是比较复杂的，因为低价态金属通常只和强场配体相结合，分裂能 Δ 大(见上面的光谱化学系列)。

### 1.6.7 等电子离子

具有相同 $d^n$ 电子构型的离子其性质都非常相似，与元素的特性无关。这就是说，与 $d^7$ 电子构型的 Co(II)相比，具有 $d^6$ 电子构型的 Fe(II)在很多性质上与同是 $d^6$ 构型的 Co(III)更相似。过渡金属具有多种化学价态，因此存在很多等电子离子。

## 1.7 配 位 场

晶体场理论从定性的角度研究过渡金属配合物，如果需要更全面的理解，我们需要借助于更复杂的配位场理论(LFT)或分子轨道图(MO)。在这种模型中(图 1.6)，除了要考虑孤立金属离子价电子层的 $s$ 轨道、3 个 $p$ 轨道和 5 个 $d$ 轨道

外，我们还需考虑八面体场中围绕金属四周的 $\sigma$ 供电子配体提供的 6 个孤电子对形成的轨道。金属的 $dsp_\sigma$ 系列的 6 个轨道：1 个 $s$ 轨道、3 个 $p$ 轨道，2 个 $d_\sigma$ 轨道，它们和 6 个配体的孤电子对称性相互匹配。金属的 6 个轨道和配体的 6 个轨道相互结合分别得到两组轨道：一组被稳定化的 6 个成键轨道（M—L $\sigma$ 键）和另一组去稳定化的 6 个反键轨道（M—L $\sigma^*$ 键）。剩下的 3 个 $d_\pi$ 轨道和配体轨道不发生重叠，为非键轨道。对于 $d^6$ 电子的 $Co^{3+}$，其中 6 个电子来自金属，12 个来自配体，共 18 个价电子。这意味着除了 M—L $\sigma^*$ 键轨道未填充，其他所有能级轨道包括 $d_\pi$ 均填满电子。值得注意的是我们能够从 $d_\pi$ 轨道和 2 个 M—L $\sigma^*$ 轨道中找到晶体场裂分模式。分裂能 $\Delta$ 随 M—L $\sigma$ 键增强而变大。在晶体场中，键强是有效电荷的直接体现。在配体场模型中，那些能形成强 $\sigma$ 键的是高场配体，在晶体场中的$d_\sigma$ 轨道在配体场模型中变成 M—L 反键轨道。

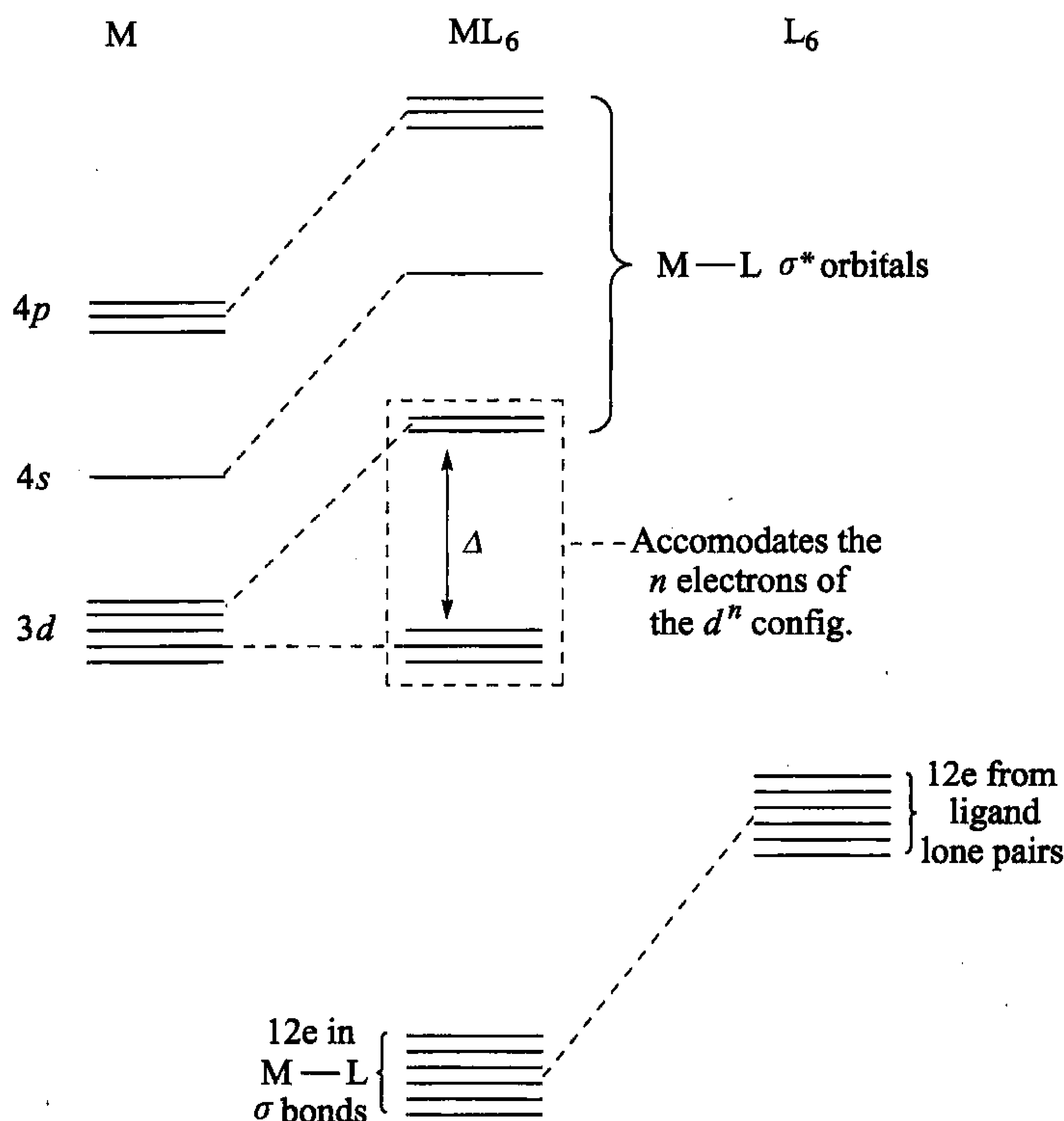



图 1.6 八面体 $ML_6$ 配合物中金属-配体键合的分子轨道或配位场图。模型中 $d$ 轨道填充 $n$ 电子构成 $d^n$ 电子构型

当游离配体 L 与金属 M 结合形成 M—L $\sigma$ 键时，配体的孤对电子从原来的单纯配体的外层电子变成成键电子对，这些电子对由配体 L 和金属 M 所共享，图 1.6中能量最低的 6 个 M—L $\sigma$ 轨道总是填满电子（$12e^-$）的。每个 M—L $\sigma$ 成

键分子轨道是由配体的孤电子对轨道 L($\sigma$)和 M($d_\sigma$)轨道相互作用而成，具有金属轨道和配体轨道双重性质，但是配体 L($\sigma$)轨道性质占主导。任何一个分子轨道的性质与能量上更靠近的那个母体原子轨道更相似。L($\sigma$)几乎总是位于 M($d_\sigma$)的下方，因此，L($\sigma$)更靠近 M—L $\sigma$ 成键轨道。这意味着在配合物总配体 L 的孤对电子拥有了部分金属的特点；换句话说，L($\sigma$)的孤对电子部分转移到了金属上。当配体碱性增强时，L($\sigma$)轨道能量也增加，此时电子转移程度也相应增加。当轨道能量增加时，其在分子轨道图上的位置升高，轨道占据更大的空间体积，该轨道上的任何电子将变得更不稳定，易于成键或通过离子化离去。

配体通常是亲核的，因为它们具有(高阶)孤对电子；而金属离子则是亲电的，因为它们具有(低阶)空 $d$ 轨道。提供孤对电子的亲核配体进攻能够接受孤电子对的金属形成金属配合物。金属离子能接受多个孤电子对，因此配合物不仅是 ML，而且是 $ML_n$($n$ 为 2～9)。

图 1.6 也解释了为什么常见的具有 $d^6$ 电子构型的配合物 $ML_6$ 都有 18 个价电子：12 个来自配体的孤对电子，6 个来自金属的 $d^6$ 电子轨道。

**$sd^n$ 模型**[3] 目前依然占据主导地位的配位场模型正受到另一种新理论的挑战：$sd^n$ 模型[3]。例如，配位场理论认为第一过渡系金属的 $4p$ 轨道在 M—L 成键过程中并不起作用，原因是轨道能量不匹配以及轨道重叠性不好，只有 $4s$ 和 $3d$ 轨道才对 M—L 有贡献。照此推理，$d^6$ 过渡金属配合物应该倾向于拥有 12 个价电子，而不是 18 个，因为 12 个价电子恰好能完全填满 $sd^5$ 体系。这样 $Mo(CO)_3$ 应该比 $Mo(CO)_6$ 更加稳定，但这却是和事实相矛盾的。为了解释这种额外成键能力就引入了超价键理论概念。

超价键是指一个元素能接受超出其轨道通常所能容纳价电子数的能力，最好的例子是主族元素硫(S)，它有 1 个 $s$ 轨道和 3 个 $p$ 轨道，属于八隅体。而超价键化合物 $SF_6$，硫原子能提供 6 个价电子，每个 F 原子再提供 1 个电子，总共 12 个价电子，大大超过了八隅体所要求的 8 价电子数。超价键理论不再采纳早期理论的一些观点，超价键理论并不认为是空 $d$ 轨道(如 S 的 $3d$ 轨道)容纳了这些多余价电子。

超价键理论用$[FHF]^-$负离子来说明最简单明了：在这个离子中，H 有 4 个价电子，超出正常情况下最多能容纳 2 个价电子。$[FHF]^-$ 中 $H^+$ 没有电子，两个 $F^-$ 分别向其提供 2 个价电子。图 1.7 是$[FHF]^-$的成键模式：4 个价电子占据两个低阶能级轨道，这些轨道具有更多的 F 原子的成分，能量最高的轨道是空轨道。所得的 4 电子 3 中心成键体系使每个 F 原子与 H 原子之间键级为 0.5，因此，它们之间的距离在某种程度上比非超价键化合物 HF 长一些。$HF_2^-$ 离子通常都被看成是一个 HF 分子与 $F^-$ 离子的氢键加合物。而此处我们把氢键作用也看成和具有类似的过渡金属配合物一样，是一种超价键作用。$SF_6$ 因此也被看成是由三组具

有 4 电子 3 中心键(4e-3c)线性 F—S—F 所组成的化合物。

配体的电负性比中心原子的电负性强,强超价键作用增强,上述例子中配体是 F,中心离子是 H,因此它们能够稳定如图 1.7 所示中的成键轨道和非键轨道;端基氟原子负电荷积累最能满足上述要求。在配合物中,配体的电负性实际上总是比中心原子大。我们再回顾一下 $Mo(CO)_6$,它可以解释为是由 $sd^2$ 杂化形成的三对线性 4 电子 3 中心超价键 L—M—L;剩下的 3 个 $d$ 轨道在配位场理论中作为 $d_\pi$ 可以参与反馈键。这个新的理论命运到底如何将取决于科学家们是否认可,在本书后面的介绍中将不再广泛采用。

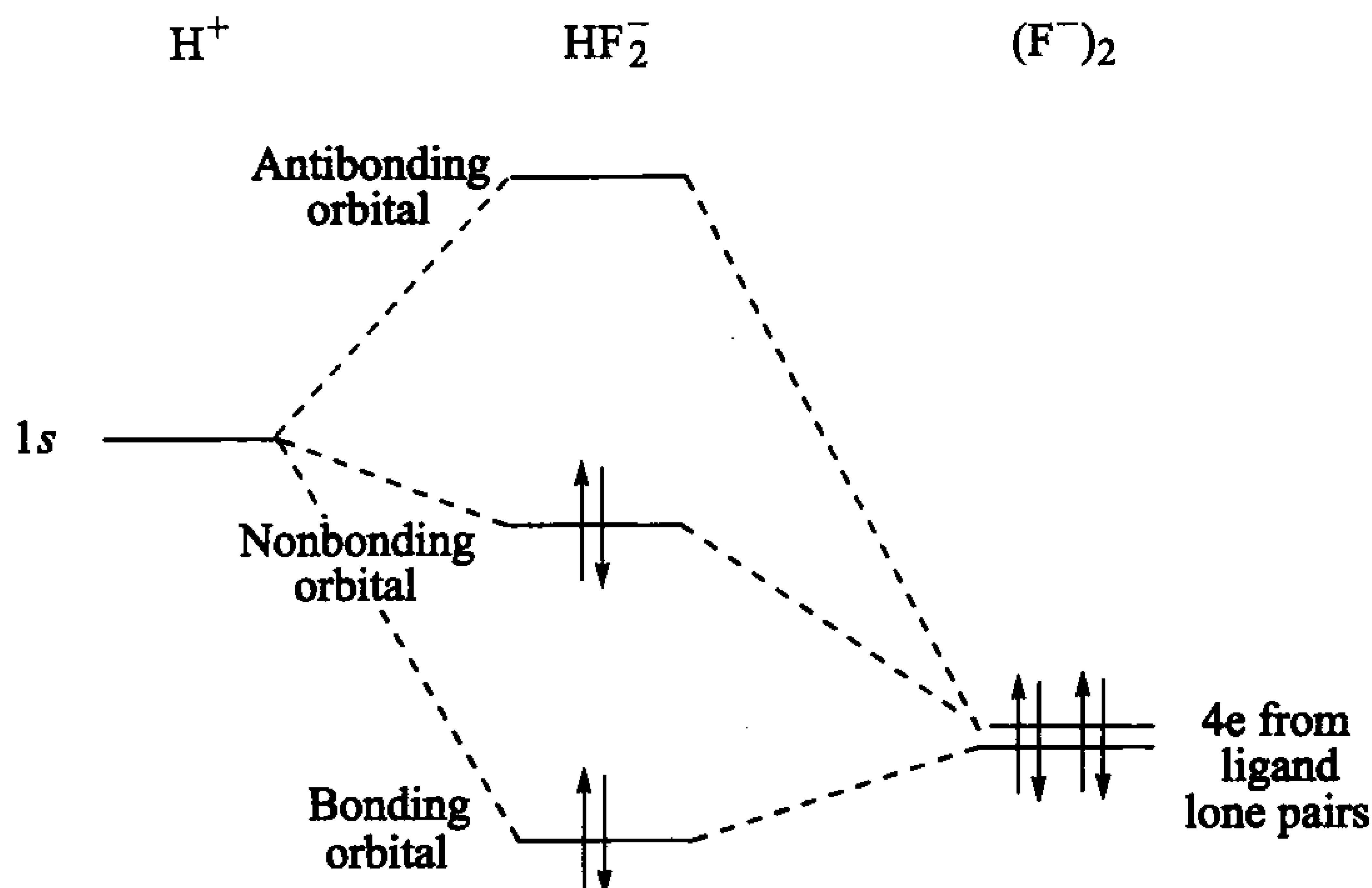



图 1.7 $[FHF]^-$ 阴离子的 4 电子 3 中心超价键模型。成键轨道和非键轨道填满电子,反键轨道未填充。氟离子可以认为是 $H^+$ 的配体

教科书给人的印象难免会让人觉得它们只介绍科学领域内已经比较成熟且取得广泛认可的内容,但是这些内容是经过科学家们多次论证最终取得的升华!那些在不同领域内已经占据主导地位的理论最初往往都是由少数人的观点发展而成。$sd^n$ 理论很可能也是潜在的一个例子——它的命运要么枯萎凋谢,要么最终开花结果!

## 1.8 反馈键理论

像 $NH_3$ 那样的配体是一个好的 $\sigma$ 电子给体,但是它不是好的 $\pi$ 电子受体;而 CO 却是一个好的 $\pi$ 电子受体。这种 $\pi$-酸类配体在有机金属化学中是非常重要的,它们是很强的高场配体,可以形成强 M—L 键。这些配体都具有与金属的 $d_\pi$ 占有轨道对称性相匹配的空轨道,能相互重叠,如 CO,它与金属 $d_\pi$ 占有轨道对称性匹配的是 CO 的 $\pi^*$ 轨道。从图 1.8 可以看出这些轨道是如何发生重叠并形成

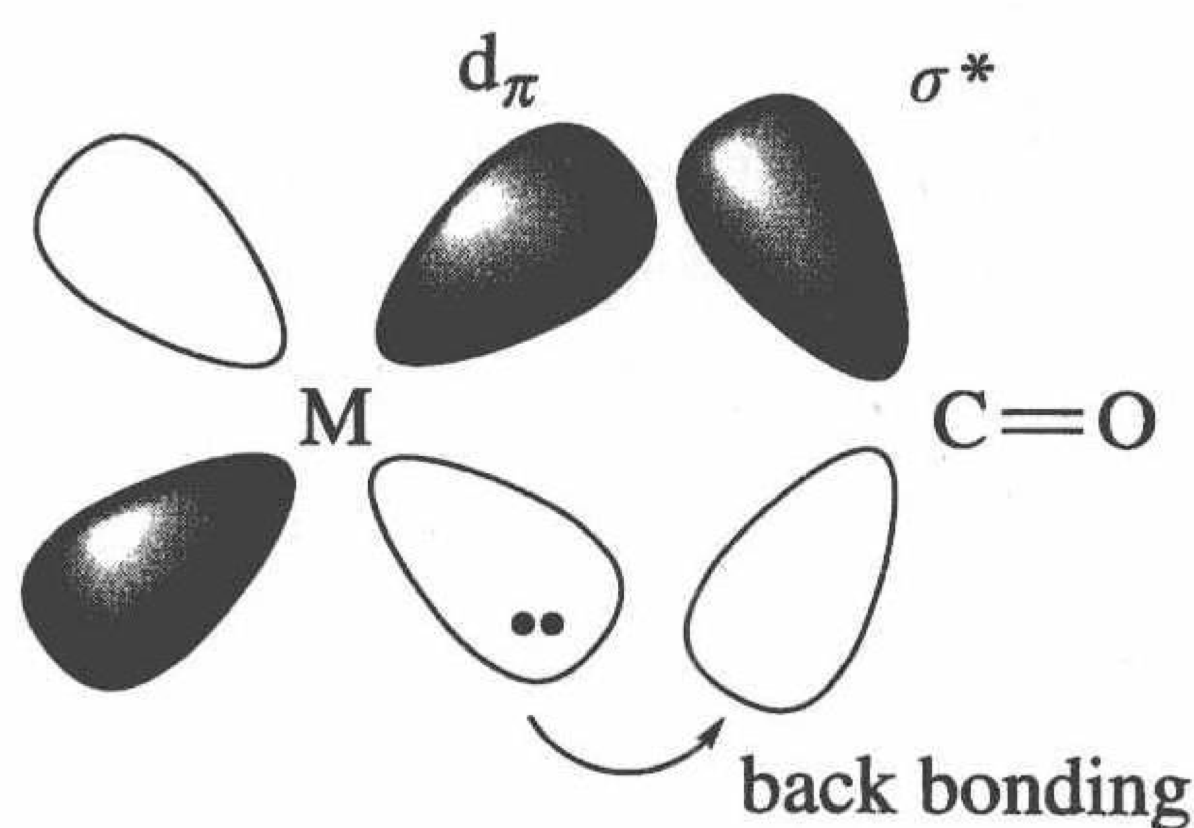



图 1.8　金属 $d_\pi$ 占有轨道和 CO 的 $\pi^*$ 空轨道发生重叠并形成 M—CO $\pi$ 键。阴影部分为轨道对称；C 的孤对电子反馈给金属的 $d_\pi$ 空轨道形成 M—CO $\sigma$ 键(未画出)

M—C $\pi$ 键的。上述结果看似矛盾：既像 $\pi^*$(CO)这类反键轨道也能参与化学键的形成；然而，该轨道对于 C 和 O 原子来讲是反键轨道，然而对于 M 和 C 来讲，其仍然可以参与成键。

通过引入 CO 的 $\pi^*$ 能级轨道，配位场能级轨道图 1.6 也适用于配合物 $Mo(CO)_6$(图 1.9)。其中 $d_\pi$ 系列轨道与由 C 原子孤电子对形成的 6 个 CO($\sigma$)不匹配；然而这些 $d_\pi$ 能级轨道和 CO 空 $\pi^*$ 轨道发生强烈的相互作用。该 $d^6$ 配合物中，M($d_\pi$)为已占轨道，此前以金属为中心运动的价电子现在部分分散到配体上去：也就是说金属将部分电子云供给配体。当 L 为不饱和配体时(如具有多重键)，具有反馈键作用是 M—L 键的重要特征。值得注意的是这种反馈键现象只发生在 $d^1$ 或价电子数更多的构型中，对于如 $Ti^{4+}$ 这种 $d^0$ 离子并不能形成反馈键，$Ti^{4+}$ 和 CO 类配体几乎不能形成稳定的配合物。

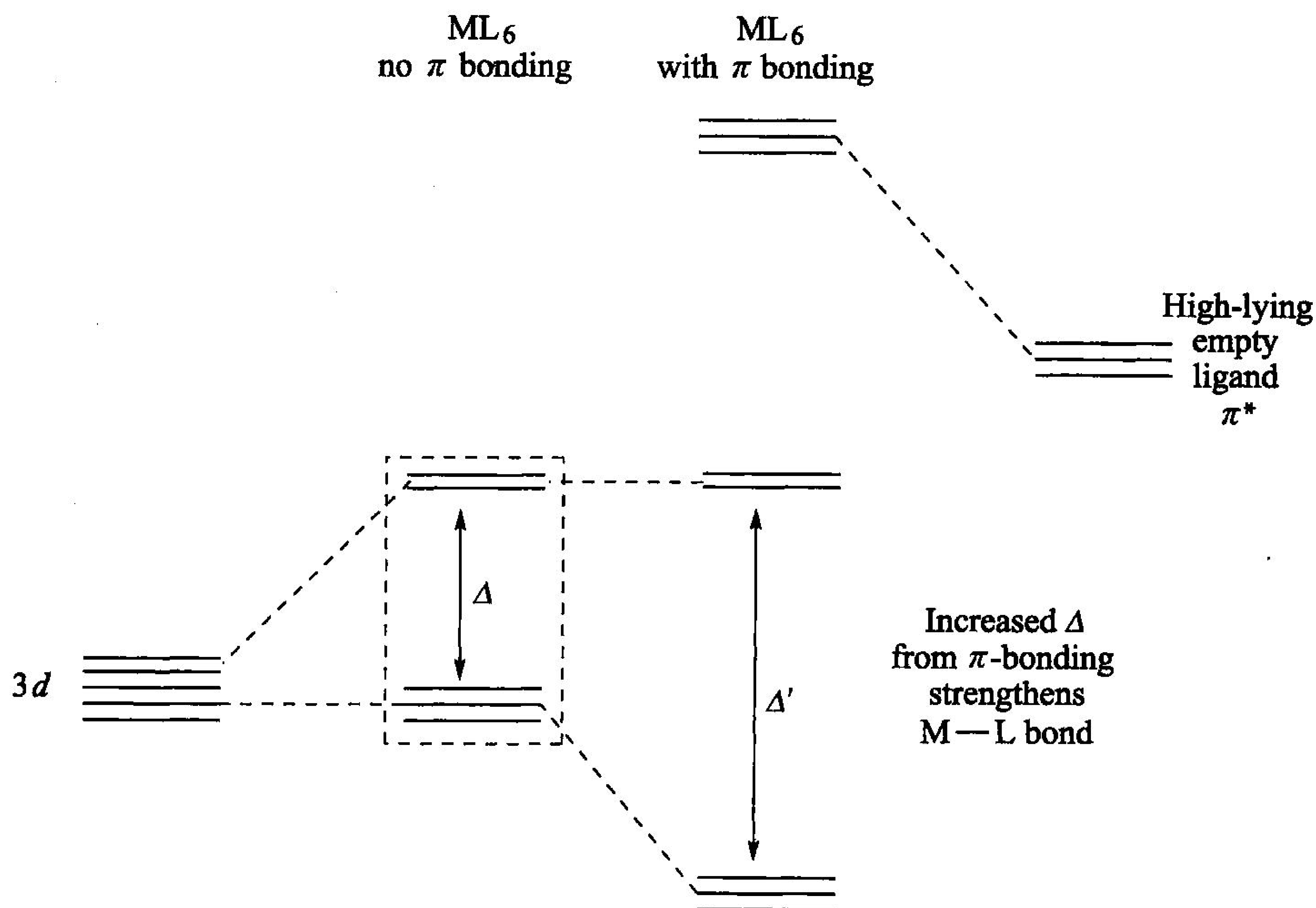



图 1.9　$\pi$ 给电子配体和金属之间的 $\pi$ 作用效应。右边为配体的未占和相对不稳定的 $\pi^*$ 轨道，其效应就是稳定配合物的 $d_\pi$ 轨道，因此 $\Delta$ 值增大。在 $W(CO)_6$ 配合物中，最低的三个轨道已填满

作为反键轨道,CO 的 $\pi^*$ 能量很高,但是它们能够通过反馈键的作用稳定 $d_\pi$ 系列轨道(图 1.9)。这种稳定作用带来两个重要结果:①配位场的裂分参数 $\Delta$ 增大,这解释了为什么 $\pi$ 键配体有强配位场,且形成强化学键;②反馈键使金属的电子云密度部分返回到配体。因此,低价或 0 价金属能够形成 CO 配合物,这些金属化合价低,电子云密度大(碱性很强),不能再接受来自纯 $\sigma$ 给电子配体的电子,这就是 $W(NH_3)_6$ 不能稳定存在的原因。通过反馈键,金属能够去掉部分多余的电子云密度。$Mo(CO)_6$ 化合物由于其反馈键非常强,因此对空气稳定,化学性质相对惰性;原因是 CO 基团能够有效地稳定金属的电子,以免它们被作为氧化剂的空气所夺走。而对于配合物 $Mo(PMe_3)_6$,这种反馈键不够强,虽然存在该化合物,但是对空气敏感,活性较高。

光谱研究和理论研究表明:CO 与金属间反馈键的强度和两者之间的 $\sigma$ 键相当,甚至强于后者。由此带来最直接的争议便是它的结构。金属羰基化合物中的 M═C 键长通常比 M—C 单键短很多。通过比较同一配合物中两种不同类型键的长短是验证上述结论最简单的方法,如在 $CpMo(CO)_3Me$ 化合物中,M—C 键长为 2.38 Å,M═CO 的键长为 1.99 Å。此时我们还必须考虑到这种虚构存在的 M—CO 单键键长比 2.38 Å 短 0.07 Å,因为 CO 的 $sp$ 杂化轨道比 Me 的 $sp^3$ 杂化的 $s$ 成分更多(键长更短)。即便这样,0.32 Å 的距离也是很可观的。

利用红外谱图可以验证 CO 的 $\pi^*$ 轨道是否真的参与了反馈键的形成。如果 CO 只是通过 C 原子上的孤电子对结合在金属上面,两者之间并没有成键,那么配合物中 CO 的红外振动频率 $\nu(CO)$ 和游离的 CO 的振动频率差别应该很小。当 $BH_3$ 和 CO 结合时,它是一个单纯的 $\sigma$ 电子受体,两者结合后,$\nu(CO)$ 有微小变化,能量向高场移动:游离 CO 的波数为 2149 $cm^{-1}$;$H_3B$—CO 的波数为 2178 $cm^{-1}$。而当金属配合物 $\pi*$ 轨道为已占轨道时,$\nu(CO)$ 往能量降低方向发生配位平移,数值达几百个波数;这与 C—O 键被削弱的事实是相吻合的,如 $Cr(CO)_6$,$\nu(CO)=2000\ cm^{-1}$。反馈作用越强,配位移动越多,反之亦然。正电荷使 $\nu(CO)$ 增大,负电荷使 $\nu(CO)$ 减小[如 $V(CO)_6^-$、1860 $cm^{-1}$;$Mn(CO)_6^+$、2090 $cm^{-1}$]。用三个含氮的纯 $\sigma$ 给电子配体 tren($H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2$)取代三个 $\pi$ 电子受体 CO 的效果和改变一个负电荷的效果相当[如 $Cr(tren)(CO)_3$、1880 $cm^{-1}$]。因此,$\nu(CO)$ 是检验金属电负性的良好指示剂,用该法推测亲核性时和其他方法(如去掉一个电子的方法)的相关性好。[4]

$V(CO)_6^-$、$Cr(CO)_6$、$Mn(CO)_6^+$ 等化合物,它们结构非常相似,价电子数完全相同,属于等电子配合物。而等电子配体为 CO 和 $NO^+$,或者 CO 和 $CN^-$。严格意义上来讲,CO 和 CS 并不是等电子体,因为 O 和 S 原子位于不同的原子核层,然而它们的价电子层是一样的,因此,像这类通常也被包括在等电子体中。通过对等电子配合物或配体的比较有助于探究它们之间的异同。[5]

相对于游离的 CO,M—CO 键的形成削弱了 C—O 键的强度。只要从 M—C

键上获得的能量超过 C—O 失去的能量，化合物仍然能稳定存在。配体 L 在成键后其自身的键的弱化是很多 M—L 体系非常常见的现象。

### 1.8.1 前线轨道理论

相对于其他 $\pi$ 受电子配体（或软配体），如烯烃、炔烃、芳烃、卡宾、卡拜、NO、$N_2$ 以及 $PF_3$、CO 的价键轨道特征作了少量修正。这些配体都有一个填充轨道作为 $\sigma$ 电子给体和一个空轨道作为 $\pi$ 电子受体，它们分别是配体 L 能量最高的已占轨道（HOMO）和能量最低的空轨道（LUMO）。配体的 HOMO 轨道将电子给予金属的 LUMO 轨道形成 $d_\sigma$，配体的 LUMO 轨道同时又接受来自金属填有电子的 $d_\pi$ 轨道的反馈作用。这些 HOMO 和 LUMO 轨道就是熟知的前线轨道，它们决定着分子的成键；因为轨道间的强相互作用力不仅需要有大的重叠，而且还要求能量尽量接近。而金属和配体的 HOMO 轨道通常在能量上和对方的 LUMO 轨道是最接近的。如果两者的 HOMO-LUMO 间能级差很小，那么形成的键就很强；HOMO-LUMO 间能级差较小时，配体是一个好的 $\pi$ 电子受体，属于软配体；对于 $d^6$ 金属，它又是一个好的 $\pi$ 电子给体，属于软金属。

### 1.8.2 $\pi$ 授电子配体

配体 $OR^-$、$F^-$、$Cl^-$ 等有多对孤电子，其中一对孤电子用于和金属形成 $\sigma$ 键 M—L 后，还有孤电子对剩余，因此，它们都是 $\pi$ 给电子配体。此时，配体的这些 $d_\pi$ 电子并不能充当 $\pi$ 电子受体来稳定 $d^6$ 金属的 $d_\pi$ 电子，这些 $d_\pi$ 电子云的相互排斥起着去稳定化作用。如图 1.10 所示，此时 Δ 值降低，与 $\pi$ 受电子配体相比，M—L 键

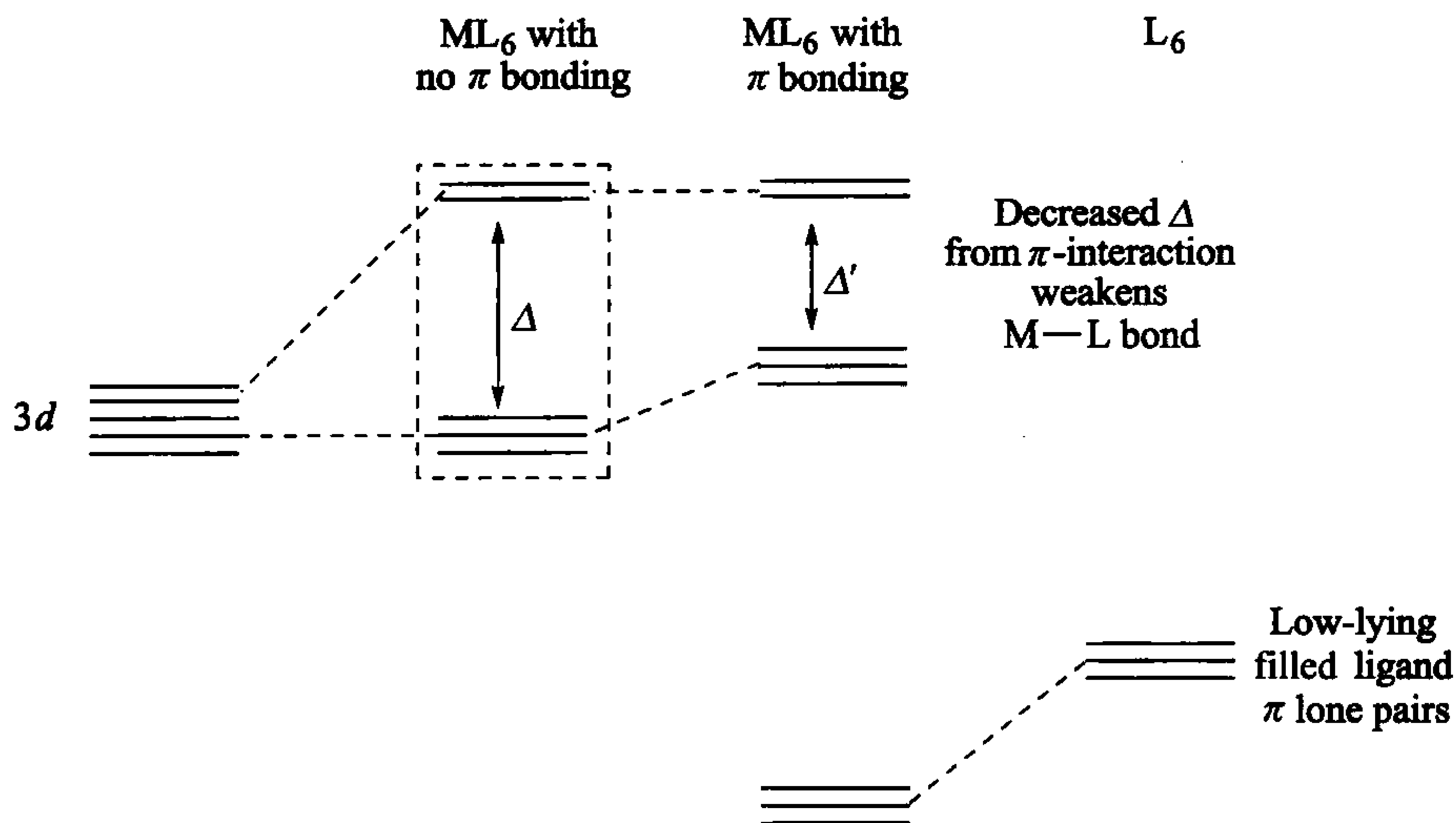



图 1.10 $\pi$ 给电子配体和金属之间的 $\pi$ 作用效应。右边为配体的已占有和相对稳定的孤对电子 $\pi$ 轨道，它们对填充的配合物 $d_\pi$ 轨道去稳定化，Δ 值降低。这是金属与配体上孤电子对的有效排斥

变弱(如 $CoF_6^{3-}$)。电负性原子(如 Cl 和 O)的孤电子对比金属 $M(d_\pi)$能级轨道要稳定很多,这就是在图 1.10 中它们的位置比图 1.9 的 $\pi^*$ 轨道位置低的原因。如果金属拥有空的 $d_\pi$轨道,如 $d^0$结构的 $Ti^{4+}$,此时金属的 $d_\pi$轨道接受来自配体的 $\pi$ 电子给予作用,形成更强的 M—L 键;因此,$d^0$结构金属和 $\pi$ 给电子配体能形成格外稳定的化学键[如 $W(OMe)_6$,$(TiF_6)^{2-}$]。

## 1.9 电　中　性

在 1948 年,Pauling 提出了很有影响的电中性理论。其内容为:分子中的原子通过自身组合形成的净电荷范围很窄(为$-1\sim+1$)。实际上,任何一个给定的元素其范围可能比上述范围还要窄,根据元素电负性的不同往往只倾向于某特定的数值。非金属元素如 C、N 或者 O 更接近$-1$,而金属元素如 Li、Mg 和铁更接近$+1$。这意味着根据电中性原则,电荷相互互补的两种元素能够形成最佳组合;这样,彼此都能满足对方的需求。正电性元素选择与负电性元素结合,如化合物 NaCl 和 $TiO_2$。中等负电性元素能彼此相结合,如 HgS 和 Au 金属。孤立的 $Co^{3+}$不是一个电中性物种,因为其正电荷过高;因此它将和具有给电子性质的配体相互作用,如与 $O^{2-}$结合形成 $Co_2O_3$,与 $NH_3$结合形成氨$(NH_3)$配合物。相反,对于孤立的钨原子 W(0),相对于其电负性来说,其电子过于富余,因此它倾向于和吸电子配体如 CO 结合,通过 $\pi$ 反馈作用来降低其电子云密度。

### 1.9.1　氧化态趋势

只有在富电子配合物中过渡金属的 $d$ 轨道才有反馈键作用,如 Co(III)虽然有已占 $d_\pi$轨道,但是它却不能和 CO 成键;原因是由于 $Co^{3+}$的价态很高,其 $d_\pi$轨道能量太低,碱性不够。

### 1.9.2　周期性趋规律

在元素周期表上,过渡金属的轨道能量从左向右是降低的。每往右走一步,原子核增加一个质子,新增的正电荷稳定了所有的轨道。前过渡金属由于其轨道稳定性更差,更易失去电子,电正性更强。轨道对于这种规律性变化的敏感性顺序是:$d\approx s>p$,因为 $s$ 轨道在原子核附近电子云密度最大,而 $p$ 轨道在核中心有一个面状节点,因此,增加一个质子对 $s$ 轨道的稳定化程度要比 $p$ 轨道大。$d$ 轨道由于其量子数更小(如铁的轨道为 $3d$、$4s$ 和 $4p$),因此也被稳定化。过渡金属独特的性质就是:价电子层的三类轨道具有相近的能量,对成键都有重要贡献。例如,金属羰基化合物对第 4～10 族的金属最稳定,因为 CO 需要 $d$ 轨道的反馈键才能有效成键。

$d^0$和$d^2$电子结构在前过渡金属中是很常见的[如$d^0$ Ti(IV)和$d^2$Ti(II)]，两者有很大的差异。$d^0$氧化态由于没有$d$电子而不能进行电子反馈，而$d^2$电子结构通常能形成很强的反馈键，因为如前所述，前过渡金属$d$轨道稳定性相对较差。电子结构为$d^0$的Ti(IV)化合物$(C_5H_5)_2TiCl_2$根本就不和CO发生反应；而$d^2$电子的Ti(II)化合物$(C_5H_5)_2Ti$却能够和CO形成非常稳定的单羰基化合物$(C_5H_5)_2Ti(CO)$，其红外振动频率$\nu$(CO)很低，说明具有很强的反馈键作用。

最后，元素周期表从第一过渡系往下到第二过渡系金属，受来自其壳层新增电子对原子核的屏蔽作用的影响，外层价电子和原子核间的阻隔越来越强。因此，第二过渡系金属更易失去外层价电子，元素越重，碱性越强，高氧化价态就越稳定。该趋势对第三过渡系金属也适用，但当$f$电子参与镧系元素的形成时，它对价层电子的屏蔽效果比$s$、$p$电子差，甚至比$d$电子还差。因此，从第二过渡系金属到第三过渡系金属的变化比第一过渡系到第二过渡系金属的变化小。例如，$Na_2CrO_4$中的Cr(VI)和$KMnO_4$中的Mn(VII)都属于强氧化剂；而化合物$Na_2MoO_4$、$Na_2WO_4$和$KReO_4$，它们是第二和第三过渡系稳定化合物，结构类似，却是非常弱的氧化剂。类似地，从第一过渡系到第二过渡系共价半径增加的数值要比从第二过渡系到第三过渡系增加的数值大，这就是所谓的镧系收缩效应。

净电荷数过高或过低的离子化合物通常是不能形成的。绝大部分分离得到的化合物都是电中性的，净电荷数为±1的情况很少，而净电荷数为±2或以上的就更少见了。

## 1.10 配体的类型

配体属于路易斯碱，因此主要是中性的或阴离子，很少是阳离子。阴离子配体，用X表示，它与金属原子形成极性共价键M—X。离子型和共价型两种模型分别是M—X键的极性或共价性的两个极端；一个极端是纯粹的共价键性质M—X，而另一极端则是离子键性质$M^+ \leftarrow :X^-$，$X^-$上的孤对电子对金属起到供电子的作用；除了$\sigma$键作用之外，还有$\pi$键作用。如果一个金属具有碱性$d_\pi$电子，而X配体又能接受$\pi$电子，如图1.8和图1.9中CN的$\pi^*$轨道，那么这种$\pi$作用则是有利的；否则，如果配体也是$\pi$电子给体，如图1.10中的氟离子的孤电子对，两者就是不利的。

在中性配体(通常用L表示)中，有的是孤对电子给体，如:CO或:$NH_3$；有的是$\pi$电子给体，如$C_2H_4$；有的又是$\sigma$电子给体[6]，如$H_2$。第一类配体通过孤电子对成键，Werner当时只知道这类配体；而$\pi$电子给体和$\sigma$电子给体则分别通过配体$\pi$键上的电子对和$\sigma$键上的电子对与金属成键。由于$\sigma$键和$\pi$键电子都是弱的电子给体，单纯由它们和金属相互作用形成的键是非常弱的；因此$\sigma$键和$\pi$键电子

通常都需要有反馈键的协助才能形成稳定的 M—L 键。如图 1.11(a)表示 $\pi$ 电子给体乙烯如何将其双键 $\pi$ 轨道贡献给金属的 $d_\sigma$ 轨道的，如图中箭头 1；与此同时，金属的 $d_\pi$ 轨道上的电子又反馈给烯烃双键 $\pi^*$ 轨道，如图中箭头 2。图 1.11(b)则表示 $\sigma$ 电子给体 $H_2$ 如何将其 $\sigma$ 轨道上的电子提供给金属的 $d_\sigma$ 轨道的，如图中箭头 3；而金属 $d_\pi$ 又将电子反馈给 H—H 的 $\sigma^*$ 轨道，如图中作用 4 所示。这种反键作用要求金属的 $d$ 电子数大于或等于 2，且具有碱性相对较强的 $d_\pi$ 电子，因此通常只存在于低价金属中。

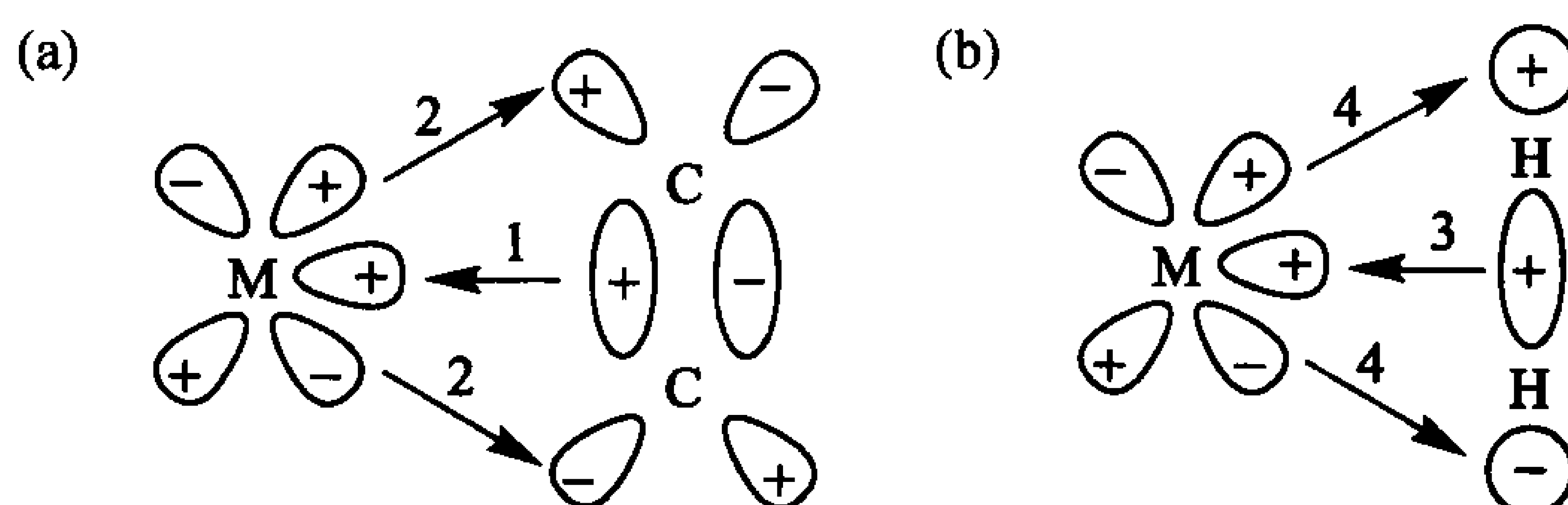
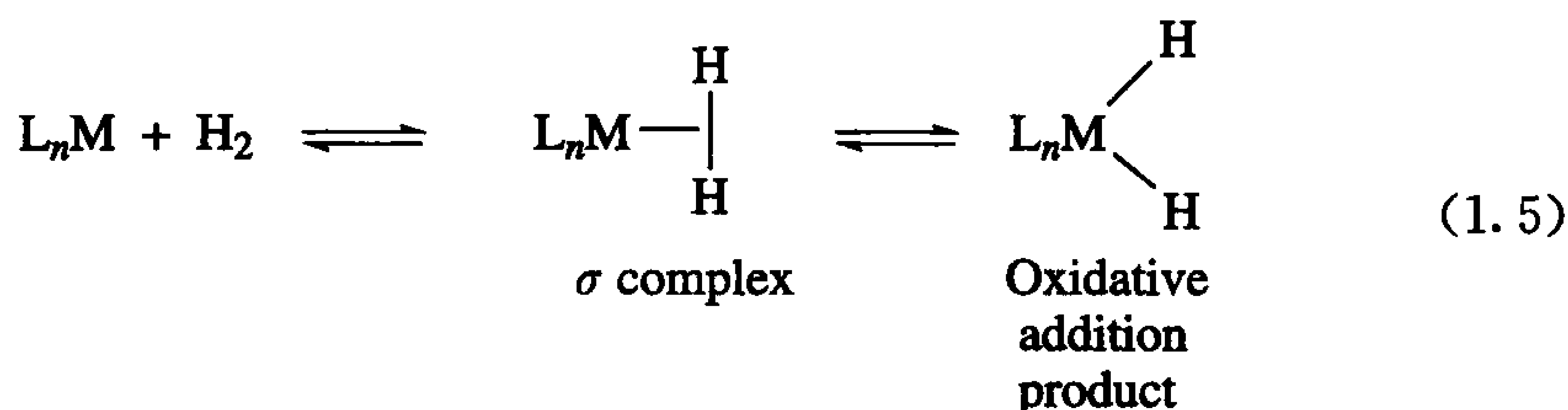



图 1.11　(a)$\pi$ 电子给体乙烯与金属的键合。箭头 1 表示双键 $\pi$ 轨道贡献电子给金属的 $d_\sigma$ 空轨道；箭头 2 表示金属的 $d_\pi$ 轨道上的电子又反馈给烯烃双键 $\pi^*$ 空轨道。(b)$\sigma$ 电子给体氢分子与金属的键合。箭头 3 表示 $\sigma$ 电子给体 $H_2$ 提供电子给金属的 $d_\sigma$ 空轨道；箭头 4 表示金属 $d_\pi$ 又将电子反馈给 H—H 的 $\sigma^*$ 空轨道

$\sigma$ 电子给体与 $\pi$ 电子给体都是通过侧面接近的方式成键的，因此，金属到配体间有两个短的成键距离。这种成键表示成 $\eta^2$-$C_2H_4$ 或 $\eta^2$-$H_2$，字母 $\eta$(音为 eeta)表示配体的齿合度或者是配体中直接与金属相连的原子个数。

对于 $\sigma$ 电子给体，如 $H_2$[7]，它与金属形成 M—L 键时部分削弱了 H—H 间 $\sigma$ 键，因为原本完全属于两个 H 原子的电子云现在离域到金属上去了(因此，这种作用也称两电子三中心键)。H—H $\sigma^*$ 轨道的反馈键作用进一步削弱，甚至打断 H—H 间 $\sigma$ 键，因为 $\sigma^*$ 是 H—H 的反键轨道。普通的氢气分子其 H—H 原子间距离为 0.74 Å，而在 $H_2$ 与金属的配合物中 H—H 原子间距离则为 0.82～1.5 Å；最终的结果是，H—H 键断裂形成二氢化物(式 1.5)，即氧化加成反应(见第 6 章)。$\sigma$ 配合物的形成可以看成不完整的氧化加成。表 1.2 根据 M—L 的 $\sigma$ 键和 $\pi$ 键性质对常见配体进行了分类，其中 $\sigma$ 键和 $\pi$ 键作为配体是通过侧面和金属相互结合的。烷烃化合物 C—H 具有类似的行为[8]。




(1.5)

表 1.2 常见配体分类[a]

| Ligand | Strong π Acceptor | Weak π Bonding | Strong π Donor |
|---|---|---|---|
| Lone-pair donor | CO $PF_3$ $CR_2^{+}$[b] | $CH_3^-$ $H^-$[c] $PPh_3$ $NH_3$ | $CR_2^-$ $OR^-$ $F^-$ |
| π-Bonding electron pair donor | $C_2F_4$ $O_2$ | $C_2H_4$ RCHO[d] | |
| σ-Bonding electron pair donor | Oxidative addition[e] | $R_3Si—H$, $H_2$ $R_3C—H$ | |

*a*. 表中罗列配体的 π 电子给体/受体能力的大概次序。

*b*. $CH_2^+$ 和 $CH_2^-$ 指第 11 章中的 Fischer 和 Schrock 卡宾。

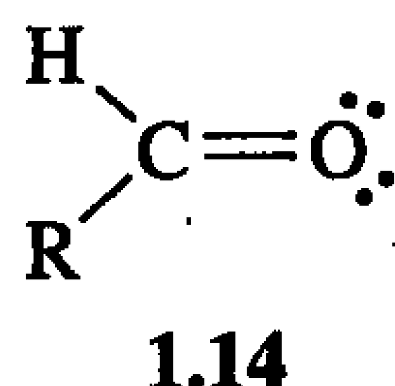
*c*. 此类配体通常认为是阴离子而不是自由基。

*d*. 也能作为孤对电子给体(式 1.6)。

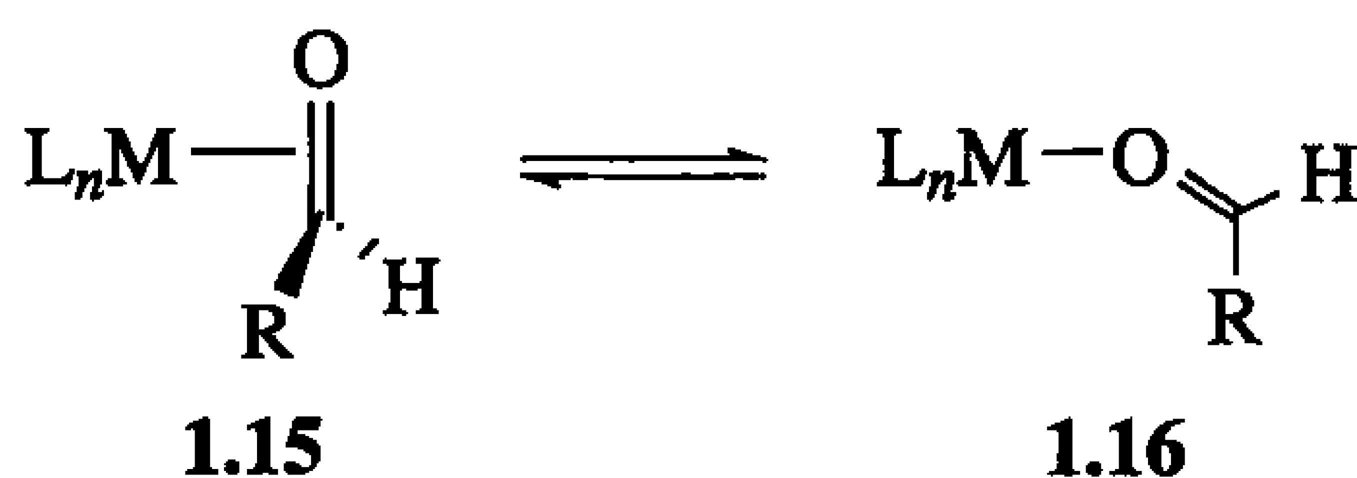
*e*. 氧化加成时 σ 电子给体具有很强的键合能力(式 1.5)。

### 1.10.1 两可配体

有的配体有多组电子对可成键,如 **1.14** 中的醛 C═O 双键有 π 键,同时氧原子上又有孤对电子。当醛作为 π 键电子给体成键时,成键方式与乙烯类似(**1.15**),即侧面成键;当氧原子作为孤电子对给体成键时是采用的则是端位成键(**1.16**),如 Gladysz 所报道的[9a],式 1.6 所示的平衡是存在的[R=aryl, $L_nM$=CpRe(NO)$PPh^{3+}$]。π 键结合方式(**1.15**)对空间位阻要求更高,主要适用于位阻小的金属配合物;由于 **1.15** 结构中存在反馈键作用,因此如果结构中金属部分的给电子能力越强且取代基 **R** 的吸电子能力越强,那么平衡就越有利于 **1.15** 的形成。烯烃既有 C═C π 键,又有 C—H σ 键;Peng 和 Gladysz[9b]报道了金属能够从 C═C 双键一面迁移到另一面而不发生配位解离,该过程可能是通过与 C—H 键作用形成 σ 键中间体进行的(式 1.7)。

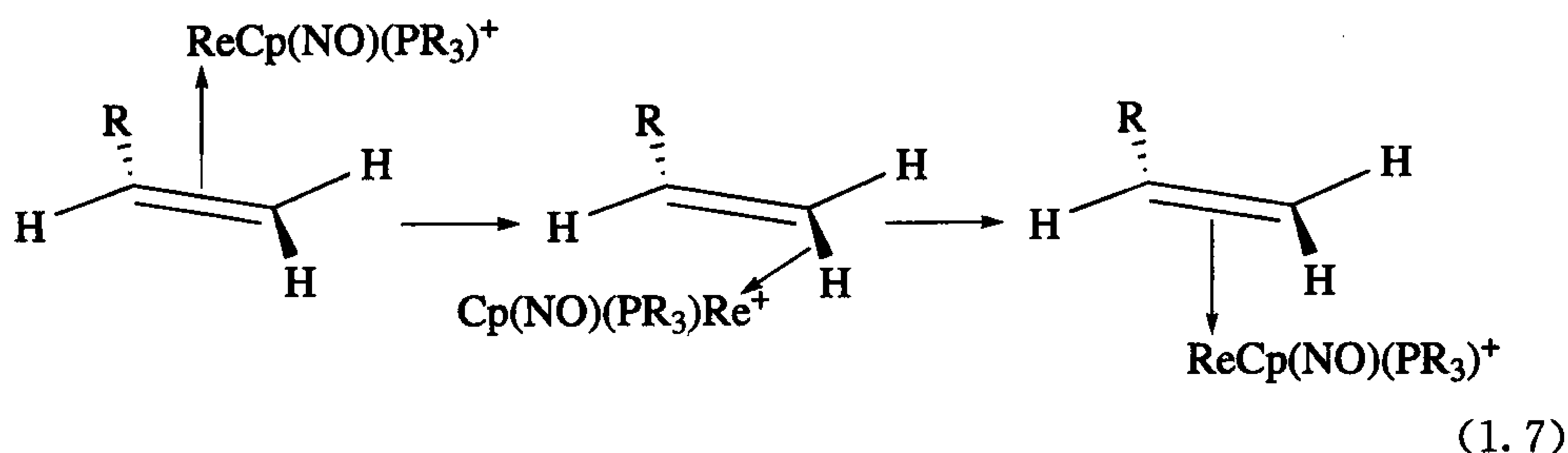



**1.14**



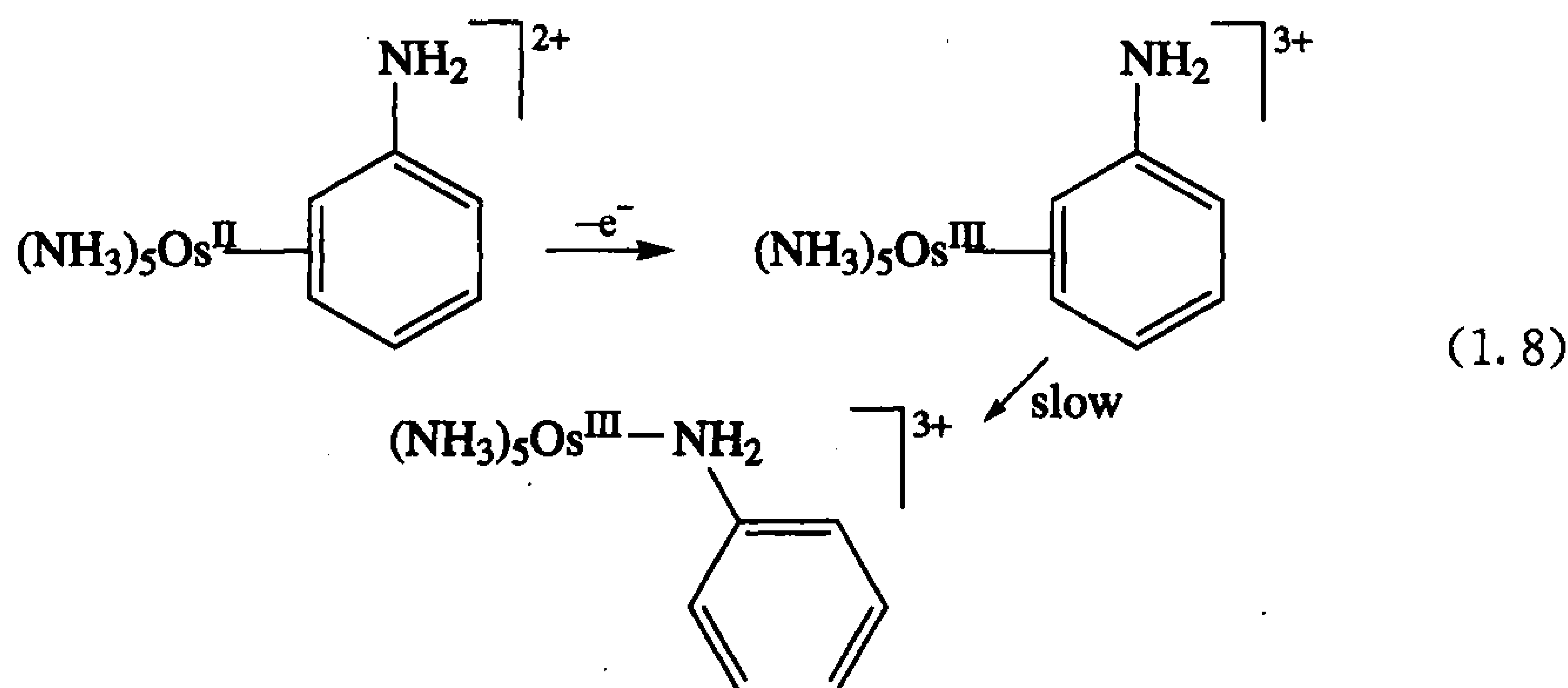

**1.15** **1.16**

(1.6)




(1.7)

式 1.8 中的$[(NH_3)_5Os^{II}]^{2+}$片段是一个很强的 $\pi$ 电子给体，因为 $NH_3$ 是强 $\sigma$ 电子给体，不是 $\pi$ 电子受体，因此它更易于和苯胺分子中的 $\pi$ 电子受体，即芳环上的 C═C 双键成键。当分子被氧化成 $Os^{III}$ 时，$[(NH_3)_5Os^{III}]^{3+}$ 的 $\pi$ 电子给体能力急剧减弱，因为新增的正电荷稳定了 $d$ 轨道，配合物发生重排，与苯胺的 N 原子发生配位[10]。这个例子说明了金属的电子性质可以通过改变配体以及金属的氧化态来调节；软的 Os(II)和软的 C═C 双键成键，硬的 Os(III)和硬的 $NH_2$ 成键。




(1.8)

Re 的氧化态非常丰富，图 1.12 列出了它不同氧化态的代表性配体。低氧化

| | OS | |
|---|---|---|
| $d^0$ | 7 | $Cp^*ReO_3$ |
| $d^1$ | 6 | $ReOF_4$ |
| $d^2$ | 5 | $Cp^*ReMe_4$ |
| $d^3$ | 4 | $ReCl_4(PPh_3)_2$ |
| $d^4$ | 3 | $Cp_2ReH$ |
| $d^5$ | 2 | $[ReCl(CO)(PMePh_2)_4]^+$ |
| $d^6$ | 1 | $ReCl(CO)_3(PPh_3)_2$ |
| $d^7$ | 0 | $Re_2(CO)_{10}$ |
| $d^8$ | −1 | $[Re(CO)_5]^-$ |
| $d^9$ | −2 | |
| $d^{10}$ | −3 | $[Re(CO)_4]^{3-}$ |

Hard ligand set

O,F $\pi$ donor

Neutral $PR_3$

Me, H Cp, Cl anionic

$\pi$ acceptor CO

Soft ligand set

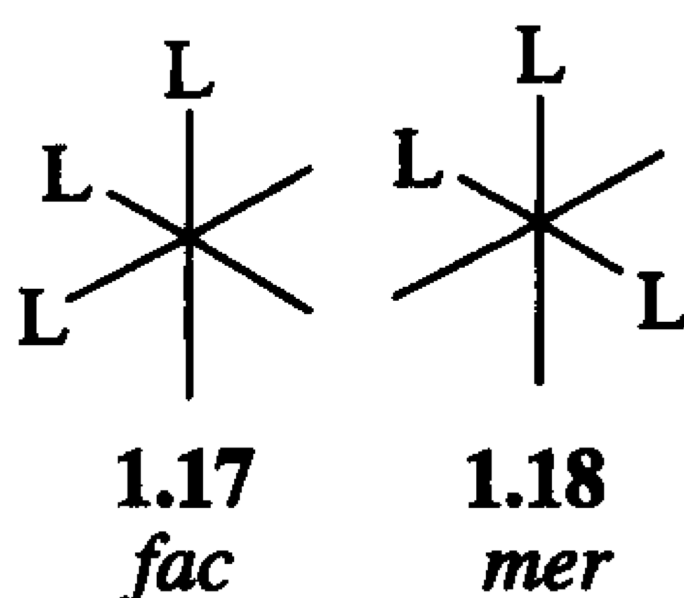
图 1.12 一些 Re 的不同氧化态的代表性配体：硬的配体具有高氧化态，软的配体具有低氧化态

态配合物由多个 $\pi$ 电子受体 CO 稳定，中等氧化态配合物由较弱的 $\pi$ 电子受体膦配体稳定，高氧化态配合物则由 $\sigma$ 电子给体的阴离子配体稳定，如 $Me^-$，氧化态特别高的则由 O 或 F 等即是 $\sigma$ 电子给体又是 $\pi$ 电子给体的配体稳定。

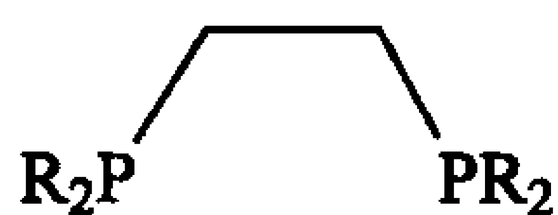
### 1.10.2 观众配体与演员配体(Spectator versus Actor Ligands)

"观众配体"在化学转化过程中不发生变化，而"演员配体"会离去或发生化学转化。人们对化合物 $CpFe(CO)_2X$ 和 $[CpFe(CO)_2L]^+$ (Cp＝环戊二烯，X＝阴离子，L＝中性配体)的化学性质进行了广泛的研究，其中 $CpFe(CO)_2$ 保持不变，这些配体的作用就是用来使配合物能够在有机溶剂中溶解，可以防止金属的丢失，并用来影响配合物的电子性质和空间位阻以达到预期目标。有机金属化学其艺术性中最重要的一面就是如何选择合适的"观众配体"来得到想要的性质。很明显，配体微小的变化都可能改变整个化学性质。例如，$PPh_3$ 是非常有用的配体，有数以万计的含 $PPh_3$ 配体配合物；表面上看来，$NPh_3$、$BiPh_3$ 和 $P(C_6F_5)_3$ 与 $PPh_3$ 非常类似，然而却很少选用它们作配体。$NPh_3$ 结构中硬的 N 原子和 $PPh_3$ 结构中具有给电子性质的 P 原子是完全不同的；而 $P(C_6F_5)_3$ 结构中的强吸电子取代基 $C_6F_5$ 则彻底钝化了 P 原子的孤电子的成键能力。$PMe_3$ 和 $P(C_6H_{11})_3$ 空间位阻效应相差非常大，一个金属可以同时和 5 个甚至 6 个位阻小的 $PMe_3$ 配位形成稳定的配合物，而却只能同时和 2 个(最多 3 个)位阻大的 $P(C_6H_{11})_3$ 配位。

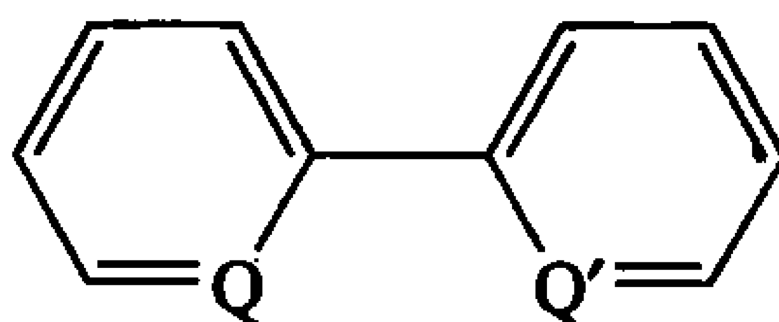
"观众配体"的作用之一是占据配位场中某些位置，如正八面体场，留下一些特定的位置供"演员配体"使用，控制反应朝预期方向进行。这些"观众配体"通常是多齿配体，且配体中的配位原子以特定的空间格局排列，图 1.13 中列举了少数几个例子。八面体场中的三齿配体可以按同面(facial，*fac*)**1.17** 排列，也可按子午像面(meridional，*mer*)**1.18**(钳形配体)排列，有时两种排列方式都有。配体的选择目前仍然还是一门艺术，因为配体的立体和电子性质发生非常微小的变化也可能产生非常重要的影响，而目前人们对此还不能完全理解。图 1.13 中的配体 **1.19** 和 **1.20**，两者结构上差异非常小，但是其性质却差别很大，原因可能是 **1.20** 结构中的含有 3 个碳原子的链更加柔软所致。



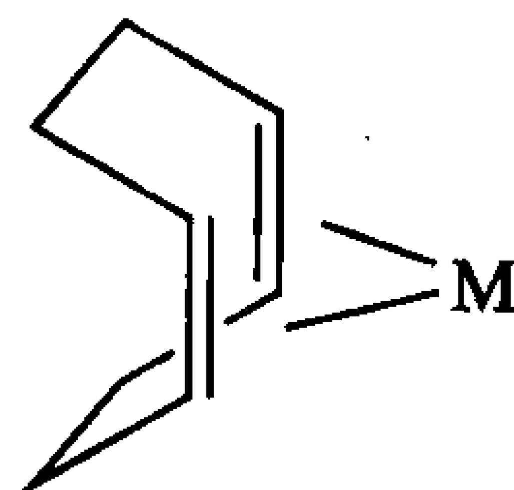
Bidentate, *cis*




dpe, R = Ph
dmpe, R = Me

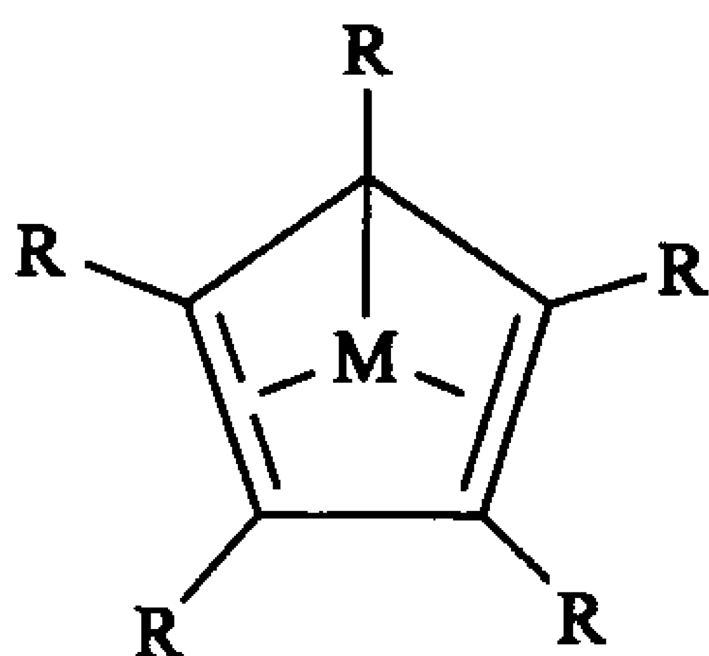



bipy, Q = Q′ = N
phpy, Q = C; Q′ = N
biph, Q = Q′ = C

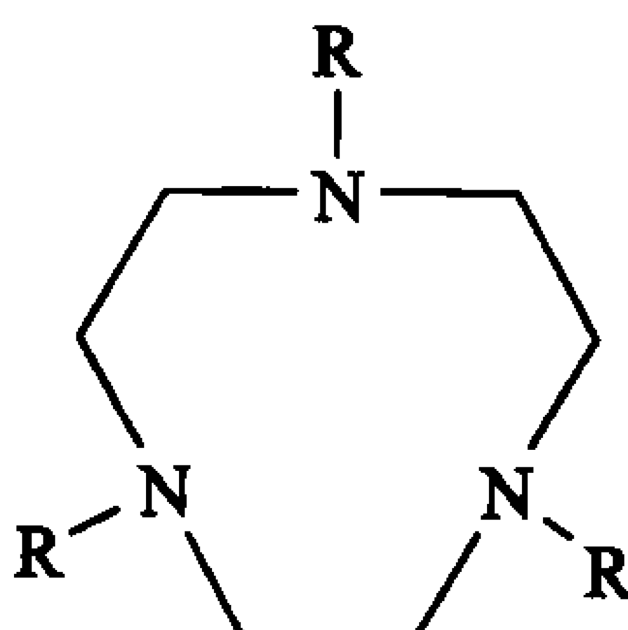



cod

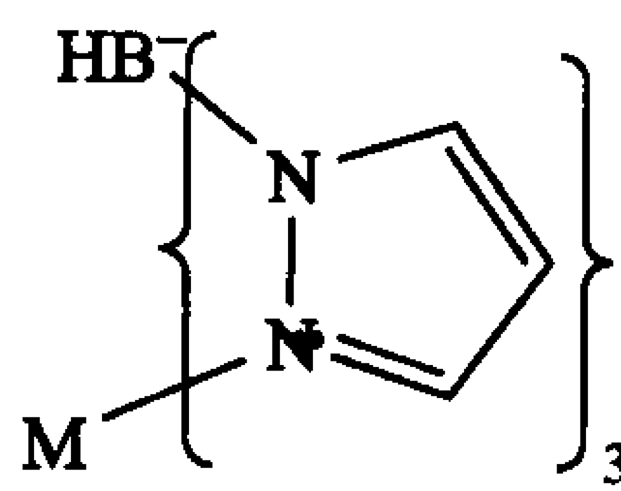
Tridentate, *fac*




Cp, R = H
Cp*, R = Me

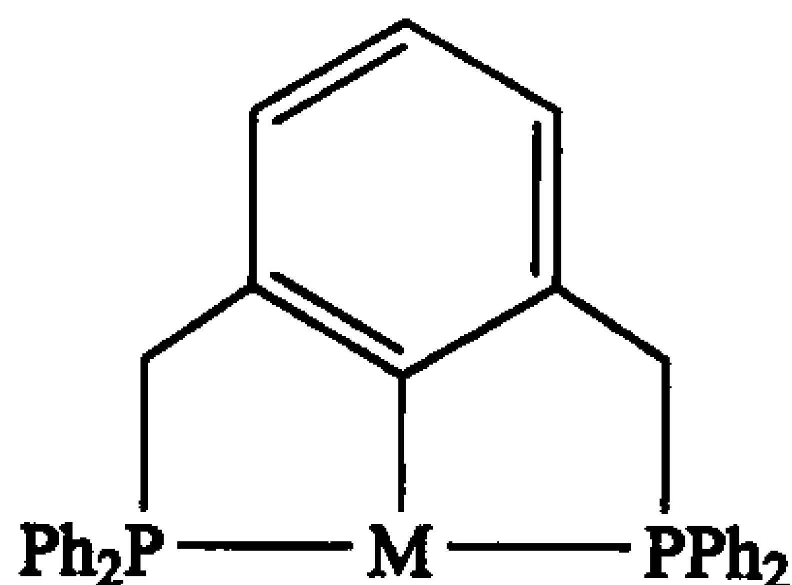


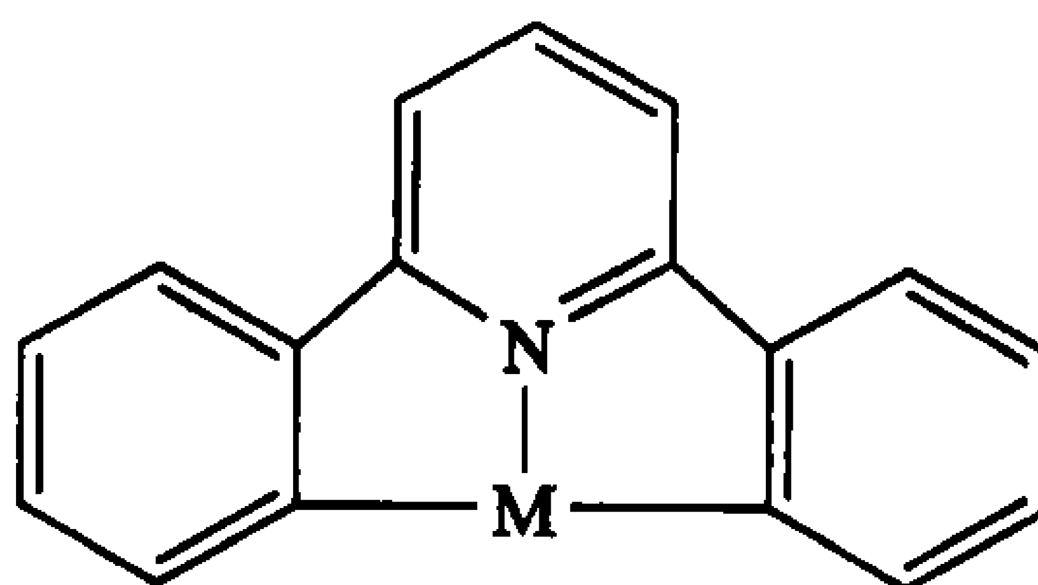

tacn, R = H
tacn*, R = Me



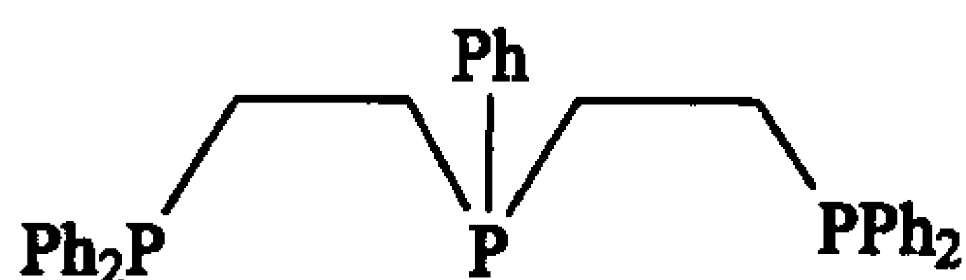

Tp

Tridentate, *mer*

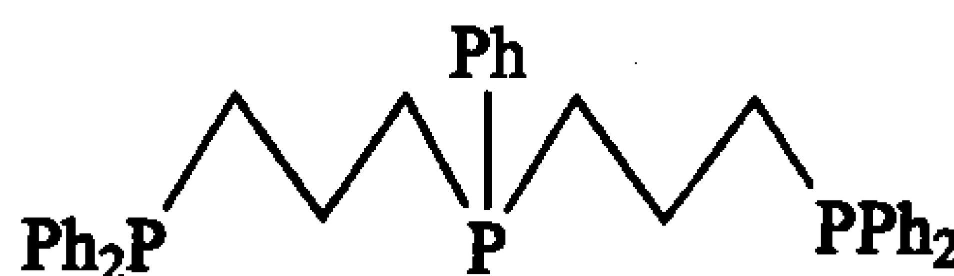



Tridentate, *fac* and *mer*




1.19




1.20

图 1.13　不同键合取向的常见配体。图中所示的金属键合模式可能各种各样；Cp 和 Cp* 通常认为是同面三齿配体(参见第 5 章)

### 1.10.3　有机金属化合物与配位化合物

之前，有机金属化合物与配位化合物之间的区别是非常简单的——含有 M—C键的化合物就是有机金属化合物——但是在催化反应中问题就出现了。Wilkinson 催化剂 $RhCl(PPh)_3$是有机金属化学发展史上一个非常重要的化合物

(见第 9 章),其结构中没有 M—C 键,只在催化循环中部分反应中间体中才出现 M—C 键。同样地,C—H 活化在有机金属化学领域中是非常活跃的研究方向之一,但是所用的许多催化剂是配位化合物,而反应中间体却是有机金属化合物(如 $ReH_7(PPh_3)_2$ 或 $K_2[PtCl_4]$)。越来越多的例子,如 C—H 活化中的金属氧化物机理(见 12.4 节和 14.7 节),甚至连反应中间体中都没有 M—C 键的出现。有机金属化学和配位化学间的区别正慢慢消失,因此,本书这一版的内容也反映了这种变化,特别是本书的第 14 章至第 16 章。

- 高反位效应配体,如 H 或 CO,能够使其反位的配体更不稳定。在晶体场理论(CFT)中,*d* 轨道裂分值Δ 和电子的填充方式决定配合物的性质。
- 硬配体如 $NH_3$ 含有周期表中第一周期供电子原子且无多重键,而软配体如 $PR_3$ 或 CO 具有第二周期供电子原子或具有多重键。
- 配体 HOMO 轨道提供电子,LUMO 轨道接受电子,配位场理论(LFT,1.5 节)将 $d_\sigma$ 轨道看成是 M—L 的反键轨道。
- M—L π 键强烈影响Δ 和 M—L 键的强度(图 1.7 和图 1.8)。
- 配体可以通过孤电子对、π 键电子对或者 σ 键电子对成键(表 1.2)。
- 八面体结构中 $d^3$ 和 $d^6$ 电子构型是配位惰性的,反应活性低。

## 参考文献


[1] V. Amendola, L. Fabbrizzi, C. Mangano, P. Pallavicini, A. Poggi, and A. Taglietti, *Coord. Chem. Rev.* **219**, 821, 2001.

[2] S. Ahrland, J. Chatt, and N. R. Davies, *Quart. Rev.* **12**, 265, 1958; L. C. Liang, *Coord. Chem. Rev.* **250**, 1152, 2006.

[3] C. R. Landis, T. K. Firman, D. M. Root, T. Cleveland, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 1842, 1998, and personal communication.

[4] L. Perrin, E. Clot, O. Eisenstein, J. Loch, and R. H. Crabtree, *Inorg. Chem.* **40**, 5806, 2001 and references therein.

[5] A. J. Ashe, H. Yang, X. D. Fang, J. W. Kampf, *Organometallics* **21**, 4578, 2002.

[6] G. I. Nikonov, *Adv. Organometal. Chem.* **53**, 217, 2005.

[7] G. J. Kubas, *Metal Dehydrogen and σ-Bond Complexes*, Kluwer/Plenum, New York, 2001; R. H. Crabtree, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **32**, 289, 1993.

[8] C. Hall and R. N. Perutz, *Chem. Rev.* **96**, 3125, 1996; J. A. Labinger and J. E. Bercaw, *Nature* **417**, 507, 2002.

[9] (a) N. Q. Mendez, J. W. Seyler, A. M. Arif, and J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 2323, 1993. (b) T. S. Peng, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 4174, 1992.

[10] H. Taube, *Pure Appl. Chem.* **63**, 651, 1991.


## 练 习 题

1. 分子式为 $Pt(NH_3)_2Cl_2$ 的配合物有几个异构体?

2. 下列离子六配位配合物的 $d^n$ 电子构型如何？并分别指出它们的六水合离子是逆磁的还是顺磁的？Cu(I),Cu(II),Cr(II),Cu(III),Mn(II),Zn(II)。
3. 为什么 $R_2PCH_2CH_2PR_2$ 是一个很好的螯合配体，而 $R_2PCH_2PR_2$ 不是？为什么对于 $Co^{3+}$ 离子而言，$H_2O$ 是一个比 $NH_3$ 更低场的配体？
4. 请设计一条路线合成反式-[$PtCl_2(NH_3)(tu)$]配合物(反式是指两个一样的配体，此处指 Cl，处于反位)？已知反位效应顺序为 tu>Cl>$NH_3$[tu=$(H_2N)_2CS$]。
5. 推测化合物 $MeTiCl_3$ 和 $(CO)_5W(thf)$ 与 $NMe_3$、$PMe_3$、CO 三种配体的反应活性顺序。
6. 当你获得一个纯的 Ni(II)配合物时，如何在不通过单晶确定的情况下推测它是平面正方形还是正四面体？
7. 如果你有一系列不同的膦配体 $PR_3$ 和大量的 $(CO)_5W(thf)$，希望利用它们合成一系列的 $(CO)_5W(PR_3)$ 配合物，请问如何推测不同膦配体 $PR_3$ 的供电子能力顺序？
8. 在元素周期表中从左边开始到右边第 10 族为止，过渡金属羰基化合物的稳定性是下降的。如金属铜只有为数不多、稳定性很差的铜羰基配合物，请问这是为什么？铜常见的氧化态有哪些，你认为哪个氧化态形成的羰基配合物最稳定？
9. 低氧化态配合物通常对空气敏感(能和氧气发生反应)，但是它们很少对水也敏感，请问为什么？
10. $MnCp_2$ 是高自旋的，而 $MnCp_2^*$ ($Cp^* = \eta^5$-$C_5Me_5$) 却是低自旋的。请问两者金属的未配对电子数分别是多少，哪个配体的场更强？
11. 根据本章所学的内容设计一个问题并提供答案。这是一件好事，在后面的章节也是如此。这些问题是基于文中的主题和内容的，它们有助于学习和考试。

# 第 2 章　有机金属配合物的一般性质

本章我们先学习 18 电子规则[1]以及离子和共价模型，它们在用于计算电子数时经常用到。接下来再考察配体与金属的成键方式，它们能影响配合物的化学性质，而且这一影响是有机金属化学的核心内容。

## 2.1　18 电子规则

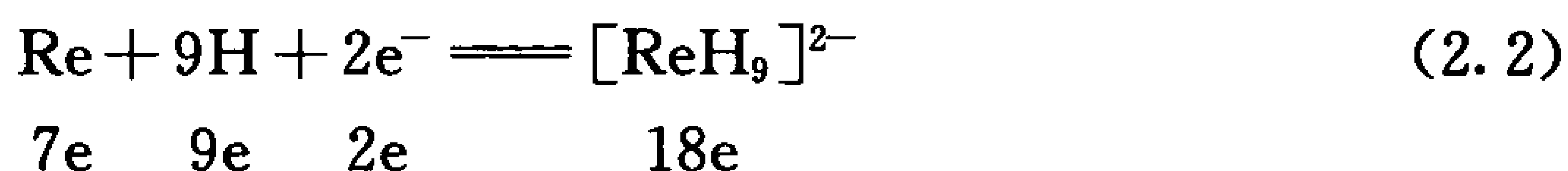
正如有机化合物遵循八隅体或 8 电子规则，典型有机金属化合物趋于遵循 18 电子规则。为了把八隅体规则应用于 $CH_4$，我们可以通过找出中性原子并加和它们的价电子数来计算其电子数：



$$\underset{4e}{C} + \underset{4e}{4H} = \underset{8e}{CH_4} \qquad (2.1)$$

式 2.1 所示的方法是基于共价模型的。八隅体适合于碳原子，在碳原子中一个 $2s$ 和三个 $2p$ 轨道组成价电子层，8e 填充在四个轨道中。

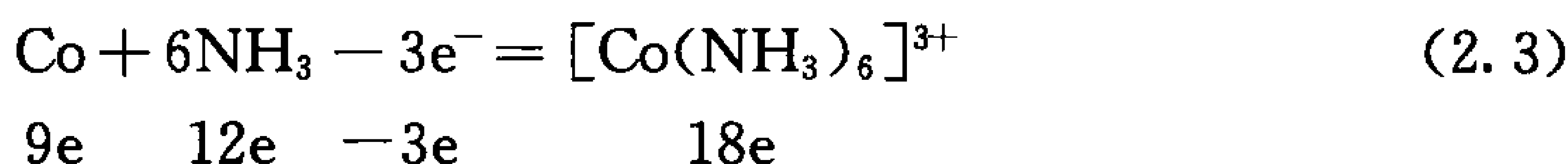
许多过渡金属化合物遵循原子适用于具有九个轨道的 18 电子规则。一个 $s$ 轨道、三个 $p$ 轨道以及五个 $d$ 轨道同时构成价电子层。式 2.2 所示的是一个 18e 的简单例子：



$$\underset{7e}{Re} + \underset{9e}{9H} + \underset{2e}{2e^-} = \underset{18e}{[ReH_9]^{2-}} \qquad (2.2)$$

除了 9 个配体之外，净离子电荷 $2e^-$ 也必须被一同考虑到。加在 $2e^-$ 电荷上的两个电子是在形成对抗离子时所产生的（如 $2Na \longrightarrow 2Na^+ + 2e^-$）。其他的阴离子配体 X 如 $CH_3^-$、$Cl^-$ 和 $C_6H_5^-$ 等也可提供一个电子给金属形成共价键。

中性 L 配体，如 $NH_3$，当它与金属键合时，会提供其孤电子对上的两个电子给金属（式 2.3）。



$$\underset{9e}{Co} + \underset{12e}{6NH_3} - \underset{-3e}{3e^-} = \underset{18e}{[Co(NH_3)_6]^{3+}} \qquad (2.3)$$

这里，正的净离子电荷需要从计数中减去三个单位；这些电子将形成阴离子（如 $1.5Cl_2 + 3e^- \longrightarrow 3Cl^-$）。

18 电子规则也称惰性气体或有效原子序数规则，这是因为在一个 18e 配合物中，其金属达到了惰性气体构型或者说达到惰性气体的有效原子序数（EAN）。

表 2.1 显示第一过渡系金属羰基化物通常是最遵循 18 电子规则的。每个金

属贡献与其族数相同的电子数，每个 CO 从其孤对电子上贡献 2e；$\pi$ 反馈键（见 1.6 节）对金属的电子数没有影响。在自由原子中，有若干对 $d_\pi$ 电子用于反馈键轨道；在配合物中也依然如此，只是现在它们离域到金属和配体上。

**表 2.1　第一过渡系金属羰基化物**

| | |
|---|---|
| $V(CO)_6$ | 17e；18e $V(CO)_6^-$ also stable |
| $Cr(CO)_6$ | Octahedral |
| $(CO)_5Mn—Mn(CO)_5$ | M—M bond contributes le to each metal；all the CO groups are terminal |
| $Fe(CO)_5$ | Trigonal bipyramidal |
| $(CO)_3Co(\mu\text{-}CO)_2Co(CO)_3$ | $\mu$-CO contributes le to each metal，and there is also an M—M bond |
| $Ni(CO)_4$ | Tetrahedral |

如果从奇数电子的金属入手，加上诸如 CO 这样的 2e 配体，我们永远不可能得到偶数，即 18。在不同情况下，体系以不同的方式来解决这个问题。在 $V(CO)_6$ 中，配合物是 17e 但是容易被还原为具有 18e 的阴离子 $V(CO)_6^-$。与 $V(CO)_6$ 不同，也是 17e 的 $Mn(CO)_5$ 片段，却发生了二聚反应，这可能是因为作为一个 5 配位的物种，具有更多的空间形成 M—M 键。由于在成键过程中每个片段中未成对的电子彼此共享，每个金属都达到惰性气体构型，好似 7e 甲基自由基二聚得到 8e 化合物乙烷一样。在 17e 的 $Co(CO)_4$ 中，二聚也可通过金属-金属键发生，但是有一对 CO 会移到桥位置。这对价电子数没有影响，因为无论成键方式如何，CO 桥对整个金属簇来讲都是个 2e 配体，依然需要一个 M—M 键来达到 18e 要求。偶数电子金属可以在没有 M—M 键的形成情况下达到 18e，并且在每种情况下它们通过结合适当数目的 CO 达到 18e；奇数电子金属需要形成 M—M 键。在一个单核配合物中，奇数个电子意味着顺磁性。

### 2.1.1　离子模型与共价模型

我们也常见到基于离子模型的第二种价电子数计数惯例，尽管该惯例常被用于配位化合物，而不是有机金属化合物。作者们往往倾向于不加区分地援引一种或另外一种模型，因此我们必须从上下文中推断出他们的选择。一篇文章通常会自始至终使用一个模型。在两种模型中 L 配体用同样方式处理，但在离子模型中每个 M—X 键被看成是由一个阳离子 $M^+$ 和一个阴离子 $X^-$ 组成。如果我们先用由原子构成的共价模型（式 2.4）和由离子构成的离子模型（式 2.5）来计算一个有机化合物，$CCl_4$ 的电子数，这点可能会很容易理解。



$$C + 4Cl = CCl_4 \qquad (2.4)$$



4e　4e　　8e



$$C^{4+} + 4Cl^- = CCl_4 \qquad (2.5)$$



0e　　8e　　　8e

两种方法总是给出相同的最终结果；它们仅在把键看成是 M 和 X 原子的共价组合还是把键看成是 $M^+$ 和 $X^-$ 的离子组合上有差别。本书中我们将使用共价模型但是有必要熟悉这两种方法。

### 2.1.2 常见配体的电子数和齿合度

表 2.2 列出了一些常见的配体和它们在两种模型中的电子数。符号 L 表示中性配体，该配体可能是一个孤对电子给体，如 CO 或 $NH_3$，或者是一个 $\pi$ 键给体，如 $C_2H_4$，或者是一个 $\sigma$ 键给体，如 $H_2$，它们在两种模型中都是 2e 配体。符号 X 表示如 H、Cl 或者 Me 等配体，它们在共价模型中是 1e X 配体，在离子模型中是 2e $X^-$ 配体。在共价模型中，我们把它们当作与中性金属原子结合的 1e X · 自由基；在离子模型中，我们把它们看成与 $M^+$ 阳离子结合的 2e $X^-$ 阴离子。Parkin[1b] 和 Green[2] 将这种命名法做了一个有用的扩展，使得一些更复杂的配体得以被分类。例如，苯(**2.1**)可以被当作 3 个 C═C 配体的组合，所以记为 $L_3$。烯丙基基团可以被当作一个烷基和一个 C═C 基团的联合体。两种共振形式(**2.2** 和 **2.3**)显示我们如何把 3 个碳原子与金属结合的烯丙基看成 LX 配体。这个也可以用如 **2.4** 表示的离域形式。在这种情况下，配体的齿合度以及与金属键合的配位原子的数目都是 3，所以 **2.5** 表示为 $\eta^3$-双烯丙基镍或者[$Ni(\eta^3\text{-}C_3H_5)_2$]。如 LX 符号所表示的那样，烯丙基基团中 $\eta^3$ 形式的电子数在共价模型中是 3e，在离子模型中是 4e。LX 符号的优点是那些遵从共价模型的人会把 LX 解释为一个 3e 配体，而离子模型的拥护者则把 LX 解释为 4e 配体。当描述杂原子键合的配体时，通常用希腊字母 $\kappa$ (kappa)来代替 $\eta$，如 $\kappa^2$-乙酸根。

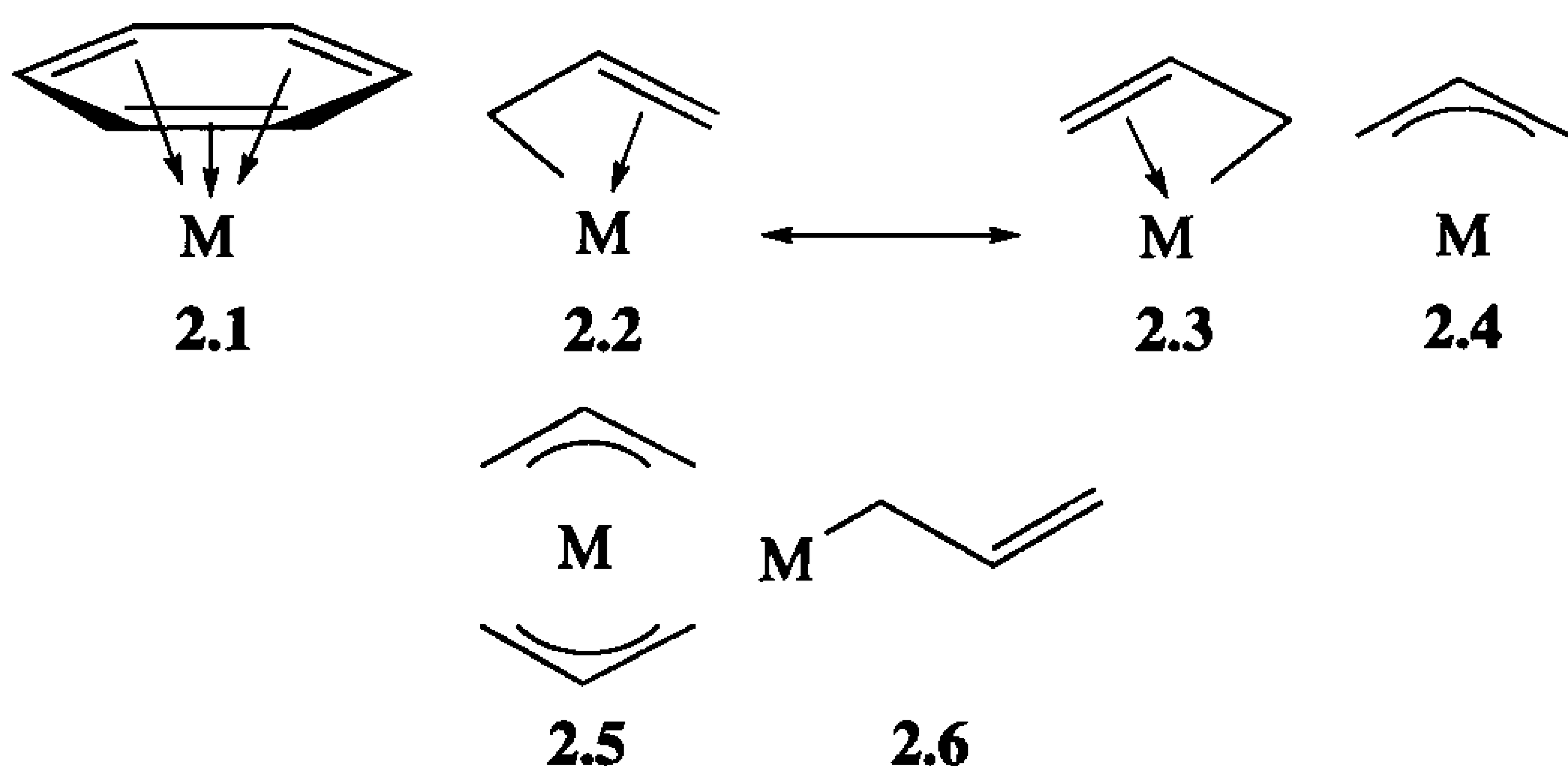
**表 2.2　常用配体及其价电子数**

| Ligand | Type | Covalent Model | Ionic Model |
|---|---|---|---|
| Me, Cl, Ph, H, $\eta^1$-allyl. NO (bent)[a] | X | le | 2e |
| Lone-pair donors: CO, $NH_3$, $PPh_3$ | L | 2e | 2e |
| $\pi$-Bond donors: $C_2H_4$ | L | 2e | 2e |
| $\sigma$-Bond donors: ($H_2$) | L | 2e | 2e |
| M—Cl (bridging) | L | 2e | 2e |
| $\eta^3$-Allyl, $\kappa^2$-acetate | LX | 3e | 4e |
| NO (linear)[a] | | 3e | 2e[a] |
| $\eta^4$-Butadiene | $L_2^b$ | 4e | 4e |
| ═O (oxo) | $X_2$ | 4e | 2e |
| $\eta^5$-Cp | $L_2X$ | 5e | 6e |
| $\eta^6$-Benzene | $L_3$ | 6e | 6e |

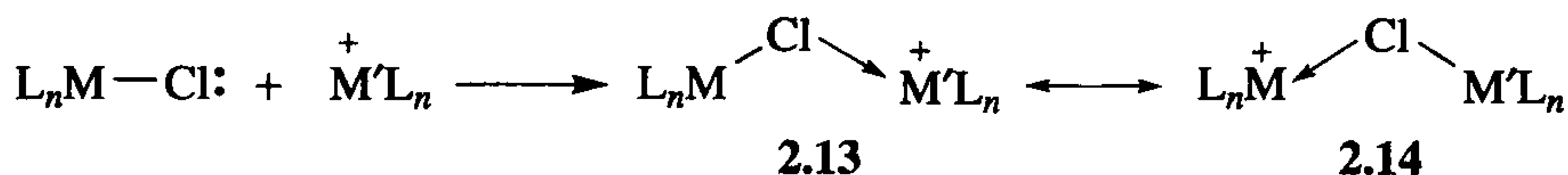
*a*. 线性 NO 可看成在离子模型中的 $NO^+$，见 4.1 节。

*b*. 其他 $LX_2$结构有时具有相同电子数。

烯丙基基团也可以通过 $\eta^1$-烯丙基，或者 $\sigma$-烯丙基形式中的一个碳原子结合(**2.6**)。此时它和甲基一样是一个 X 型配体，在共价模型中是 1e 配体，在离子模型中是 2e 配体。图 2.1 显示一些价电子数计算的例子。注意 **2.7**～**2.12** 中(图 2.1)共价模型将其分解为原子和自由基，在离子模型中则分解为离子。




桥联配体非常常见，用符号 $\mu$ 作前缀。在离子模型中，一个桥联 $Cl^-$ 分别给两个 $L_nM^+$ 基团中的每个基团提供一对电子。在共价模型中，先形成 $L_nM—Cl$，其中 $Cl^-$ 的一个孤电子对在形成桥时贡献给第二个金属。这个 $L_nMCl$ 基团就有效地充当着第二个金属的配体。如果 $ML_n = M'L_n$，因为 **2.13** 和 **2.14** 的共振，金属与 Cl 结合的两个键就难以区分。




(2.6)

为了计算价电子数，我们可认为氯原子是 M 的 1e 给体，M—Cl 是 M′的 2e 给体(通过 M—Cl 的孤电子对，或者在离子模型中，$Cl^-$ 通过其两个孤电子对分别是每个金属的 2e 给体)。在共价模型中，一个三重桥联的 Cl 会给 1e 到第一个金属，给 2e 到另外的两个金属。对其他的 X 型配体，如卤化物、—SR、—OR 或—$PR_2$ 也是如此。从计算电子数的观点看，一个桥联的羰基就像一个酮；它对每个金属都是 1e 给体(这点对两种模型都是正确的，因为离子模型的使用者即使桥联时也把 CO 当作一个中性配体)。同类型的其他配体是桥联亚甲基($M—CH_2—M$)和桥联氧(M—O—M)，这些配体在共价模型中对每个金属都是 1e 配体，而在离子模型中是 2e 配体。

如 **2.13** 和 **2.14** 所示，我们经常用 M—X 表示共价键，但有时人们会看到以 L→M 表示配位键，这表示两个电子都被看作“来自”配体 L。

对配合物离子，由于存在净离子电荷，在计算价电子数时我们不得不进行调整。例如，$CoCp_2^+$(**2.12**)在共价模型中的计算如下：中性 Co 原子因为是第 9 族元

| Ionic Model | | Complex | Covalent Model | |
|---|---|---|---|---|
| $C_5H_5^-$ | 6e | Fe (2.7) | $C_5H_5\cdot$ | 5e |
| $C_5H_5^-$ | 6e | | $C_5H_5\cdot$ | 5e |
| $Fe^{2+}$ | 6e | | Fe | 8e |
| | 18e | | | 18e |
| $Mo^{4+}$ | 2e | $MoH_4(PR_3)_4$ 2.8 | Mo | 6e |
| $4\times H^-$ | 8e | | $4\times H\cdot$ | 4e |
| $4\times PR_3$ | 8e | | $4\times PR_3$ | 8e |
| | 18e | | | 18e |
| $Ni^{2+}$ | 8e | Ni (2.9) | Ni | 10e |
| $2\times C_3H_5^-$ | 8e | | $2\times C_3H_5\cdot$ | 6e |
| | 16e | | | 16e |
| Mo | 6e | Mo (2.10) | Mo | 6e |
| $2\times C_6H_6$ | 12e | | $2\times C_6H_6$ | 12e |
| | 18e | | | 18e |
| $2\times Cl^-$ | 4e | Ti, Cl, Cl (2.11) | $2\times Cl$ | 2e |
| $Ti^{4+}$ | 0e | | Ti | 4e |
| $2\times C_5H_5^-$ | 12e | | $2\times C_5H_5\cdot$ | 10e |
| | 16e | | | 16e |
| | | Co, + (2.12) | Co | 9e |
| $Co^{3+}$ | 6e | | $2\times C_5H_5\cdot$ | 10e |
| $2\times C_5H_5^-$ | 12e | | Positive charge* | −1e |
| | 18e | | | 18e |

* 计算阳离子电荷，配合物作为一个整体；计算阴离子电荷，净电荷相加。

图 2.1　用共价模型和离子模型计算配合物的价电子数

素所以有 9e；如表 2.2 所示，两个中性 Cp 基团要加上 10e；净离子电荷为+1，所以一个电子被脱掉形成阳离子。于是电子数是 9+10−1=18e。电子计数可以用式 2.7 进行归纳，公式显示的是一个通式化的配合物$[MX_aL_b]^{c+}$电子数，此处 $N$ 是金属的族数（在中性 M 原子中的电子数），$a$ 和 $b$ 是配体的个数，$c$ 是净离子电荷：

$$\text{电子数（共价模型）} = N + a + 2b - c \tag{2.7}$$

当用离子模型进行电子计数时，我们首先必须计算金属的氧化态（见 2.4 节）。氧化态是脱掉配体后留在金属上的离子电荷，脱配体时，注意把电子对划分给 M—L 中电负性更大的原子（如果两个原子电负性相同，每个原子被划分一个电

子，见 2.4 节）。对 $CoCp_2^+$，我们必须以 $Cp^-$ 离子形式脱掉两个 Cp（因为 C 的电负性大于 Co）；这样留下带 $d^6$ 构型的 $Co^{3+}$ 离子。这意味着 $CoCp_2^+$ 有 $6+(2\times6)=18$ 个电子。在一般情况下，对于 $[MX_aL_b]^{c+}$，这一步会使金属成为 $M^{(c+a)+}$，所以金属的氧化态是 $(c+a)$，并且金属有 $N-c-a$ 个电子。把配合物还原时，我们必须给每个 $X^-$ 加 2e，每个 L 加 2e：

$$\text{电子数（离子模型）} = N - a - c + 2a + 2b = N + a + 2b - c \tag{2.8}$$

这又还原到式 2.7，所以这两种电子计数方法是等同的并且总是给出相同的结果。

### 2.1.3　零电子配体

零电子配体是一类少见但正在发展壮大的配体，有时表示为 Z。例如，$BR_3$ 的硼原子上有 6e，通过接受孤电子对完成八隅体结构。如果孤电子对来自金属，得到一个 M→B 键，其中 $BR_3$ 提供 0e 给金属并且金属的电子数不变。然而，M→B 键在确定氧化态[1b-c]时遇到一些困难：$BR_3$ 是应该被当作中性 6e 配体离解呢，还是在八隅体形式中以假设的 $BR_3^{2-}$ 离解？文献在讨论这类物种的氧化态时通常使用符号 $(M\to B)^n$ 来规避上述问题，这个符号表示在 M→B 键形成之前配合物是一个 $d^n$ 物种。[3]

## 2.2　18 电子规则的局限

许多稳定配合物的电子数不是 18；有无数个电子数小于 18e 的例子，如 $MeTiCl_3$ 为 8e；$Me_2NbCl_3$ 为 10e；$WMe_6$ 为 12e；$Pt(PCy_3)_2$ 为 14e；$[M(H_2O)_6]^{2+}$（M=V 为 15e；Cr 为 16e；Mn 为 17e；Fe 为 18e）。大于 18e 的例子要少得多：$CoCp_2$ 为 19e；$NiCp_2$ 为 20e。要使用 18e 规则，我们必须能够预料什么时候遵守规则，什么时候不遵守规则。

18 电子规则对氢化物和羰基化物是最适用的，因为它们都是位阻小的高场配体。由于它们小，要达到 18e 通常需要有尽可能多的成键。对于高场配体，配合物的 Δ 将会是巨大的。这意味着，如果金属的电子数多于 18e，将被填入电子的 $d_\sigma$ 轨道能量会很高，所以是不良受体。此外，如果分子的电子数少于 18e，由于 CO 的 π 键的原因（或者，就 H 而言，具有非常强的 σ 键而没有与孤电子对互斥的 π 键），分子的能量很低，$d_\pi$ 轨道将不得不失去电子。因此，$d_\pi$ 能级轨道是好的电子受体，为了保持配合物的稳定，该能级轨道必须被填满（否则，亲电的金属将结合更多的 CO、溶剂或者一些配体中的官能团以获得电子数直到达到 18e 构型）。

相反，对于顺磁性的高价态金属，该规则适用性最差。在六水合离子 $[M(H_2O)_6]^{2+}$（M=V，Cr，Mn，Fe，Co，Ni）中，无论金属电子数是多少，六水合离

子的结构都是相同的，这是由 6 个水分子的尺寸大小恰好能围绕在一个金属离子周围的事实决定的。水有两个孤电子对，其中之一被用来形成一个 $\sigma$ 键。而留在配体上的一对充当金属的 $\pi$ 电子给体并使 $\Delta$ 降低。因此，水是一个弱场配体。如果 $\Delta$ 小，则采用 18e 构型的倾向也小，因为它很容易填充电子到能量较低的 $d_{\sigma^*}$ 轨道；或容易从能量较高 $d_\pi$ 轨道失去电子。

因为 9 个轨道中有一个能级水平高的空轨道，所以有一类重要的配合物遵循的是 16 电子规则，而不是 18 电子规则，第 8～11 族的 $d^8$ 金属会发生这种情况（表 2.3）。第 8 族形成 16e 的趋势最低，而第 11 族的最高。当这些金属是 16e 时，他们通常采用平面正方形。这类 16e 配合物的例子是 $RhClL_3$、$IrCl(CO)L_2$、$PdCl_2L_2$ 以及$[PtCl_4]^{2-}$、$[AuMe_4]^-$（L＝膦配体）。

**表 2.3 采用 16e 平面正方形的 $d^8$ 金属**

| Group | | | |
|---|---|---|---|
| 8 | 9 | 10 | 11 |
| Fe(0)[a] | Co(I)[b] | Ni(II) | Cu(III)[c] |
| Ru(0)[a] | Rh(I)[b] | Pd(II) | — |
| Os(0)[a] | Ir(I)[b] | Pt(II) | Au(III) |

*a*. 这些金属倾向于 18e，而非 16e。

*b*. 16e 构型比较常见，但配合物是 18e 构型。

*c*. 少有的氧化态。

较小的金属簇，如 $Os_3(CO)_{12}$，当每个金属分开计数时通常都遵守 18 电子规则，但是对于具有 6 个或更多金属形成的簇，可能会违背该规则，这些特殊簇的计数规则已经制定（见第 13 章）。该规则对于主族元素是不起作用的，如 $ZnMe_2$(14e)、$MeHg(bipy)^+$(16e)、$[I(py)_2]^+$(20e)、$[SbF_6]^-$(22e)、$IF_7$(24e)，它们的电子数不倾向某一个特定的值。镧系元素和锕系元素在 $d$ 轨道之前，还有 7 个 $f$ 轨道要填充，因此，它们基本上不可能结合足够数目的配体来增加其电子数以达到 32 电子构型或惰性气体 $s^2p^6d^{10}f^{14}$ 构型，如 $U(cot)_2$(22e)、$Cp_2LuMe$(28e)。$f$ 区配合物的化学计量法往往是由金属周围的空间位阻饱和度决定的。顺磁配合物[如 $V(CO)_6$(17e)、$Cp_2Fe^+$(17e)、$Cp_2Ni$(20e)]，一般不遵守 18 电子规则[4]，但是很多顺磁配合物可在反应中达到 18e 构型。例如，19e CpFe($\eta^6$-芳烃)是一个强有效的 1e 还原剂[5]。

$d^0$ 金属配合物的电子数可以少于 18e(如 $TiMe_4$、$CpWOCl_3$)。然而当配体有额外的 $\pi$ 型孤电子对可以或者至少是原则上提供给金属空 $d_\pi$ 轨道时，情况会变得有些模棱两可，如图 1.8 所示。例如，$W(OMe)_6$ 显然是一个 12e 物种，但是每个氧原子有两个 $\pi$ 型孤电子对，因此总共有 24 个额外的电子可以提供给金属。几乎可

以认为这个配合物的电子数是其中任何一个偶数。因此，在讨论前期金属以及 $d^0$ 有机金属化学时，电子数没有太大用处。

## 2.3　反应中的电子数

我们可以用共价或离子模型来计算一个金属配合物的电子数，但是在反应过程中，我们就不再通过上述模型来计算其电子数，因为起始试剂是带有特定电荷数的单独物种。

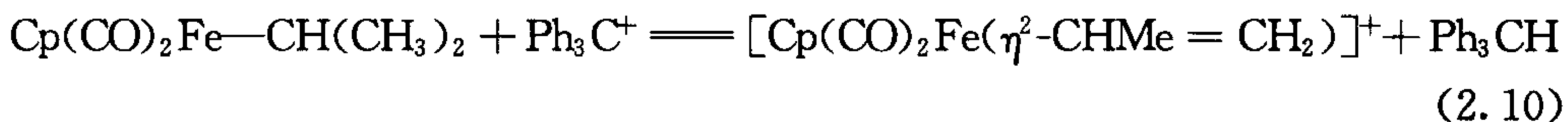
例如，$H^+$、H· 和 $H^-$ 是同一元素的所有形式，但是它们在反应性质方面却大不一样。$H^+$ 作为一个零电子试剂，原则上可以进攻配合物的任意位置而不违反 18 电子规则。相反，$H^-$ 带有 $2e^-$，因此它不可能简单地进攻一个 18e 金属，否则将产生一个非常罕见的 20e 配合物。作为一个试剂，$H^-$ 属于一些氢化物如 $LiAlH_4$ 和 $NaBH_4$ 等电子给体的一部分，但从试剂电子计数考虑，它们都被当作 2e 给予体并且 $H^-$ 进攻的位置也是受 18 电子规则限制的。如第 7 章所详细讨论的，$H^-$ 可以进攻一个配体而不违反 18 电子规则。

诸如 L 或者 $X^-$ 物种的 2e 给予体试剂同样不可能很容易进攻 18e 配合物中的金属。通常必须先失去一个 2e 配体（见第 4 章）。注意在计算试剂电子数时，L 和 $X^-$ 是相同的 2e 类型。

表 2.4 列出了净电荷对一些其他试剂的影响，这个表同时也列出了可能出现的配体间的等电子取代者。例如，一个 X 基团可以取代一个 L 配体而在电子数上没有变化。



$$W(CO)_5(thf) + Cl^- = [W(CO)_5Cl]^- \quad (2.9)$$



$$Cp(CO)_2Fe{-}CH(CH_3)_2 + Ph_3C^+ = [Cp(CO)_2Fe(\eta^2\text{-}CHMe=CH_2)]^+ + Ph_3CH \quad (2.10)$$

**表 2.4　配体电子数**

| 0e | 1e | 2e | 3e | 4e |
|---|---|---|---|---|
| $H^+$ | H·[a] | $H^-$ ($LiAlH_4$)[b] | NO | $C_3H_5^-$ ($C_3H_5MgBr$) |
| $Me^+$ (MeI) | Me·[a] | $Me^-$ (LiMe) | | Butadiene |
| $Br^+$ ($Br_2$)[c] | | $PPh_3$, $NO^+$ | | $NO^-$ |
| | | $Cl^-$, CO, $H_2$ | | |

a. 这些物种不稳定，因此常作为机理研究的反应中间体，而不是常规试剂。

b. 括号中的试剂是最常用的负氢来源。

c. 依据不同的条件，单质溴 $Br_2$ 可作为 1e Br· 以及 $Br^+$ 的来源。

式 2.10 中的反应将一个 1e 的烷基基团变为一个 2e 的烯基基团。为了保持 18e 构型，配合物必须带正电，这意味着 H 必须以 $H^-$ 形式离去同时还必须使用一

个亲电试剂(如 $Ph_3C^+$)。这样,18e 规则可帮助我们选择合适的试剂。

当遇到后文中的公式时,你会慢慢熟悉稳定配合物的电子数以及反应过程中得失配体的电子数。

## 2.4 氧 化 态

配合物中金属的氧化态仅是离子模型中金属所带的电荷。对一个中性配合物,其氧化态就是 X 配体的数目。例如,$Cp_2Fe$ 有两个 $L_2X$ 配体,所以可以用 $MX_2L_4$ 表示;这意味氧化态(OS)为+2,所以 $Cp_2Fe$ 被认为含 Fe(II)。对于一个配合物离子,我们也需要考虑如式 2.11 中所示 $[MX_aL_b]^{c+}$ 的净电荷。例如,$Cp_2Fe$ 是 Fe(II),$[W(CO)_5]^{2-}$ 是 W(-II)。$d^n$ 构型仅是 $d$ 电子的数目,这些 $d$ 电子将会出现在相应氧化态的自由金属离子中。对 $Cp_2Fe^+$,其氧化态是 Fe(III),这与 $Fe^{3+}$ 离子是一致的。铁原子位于第 8 族,有 8e,所以离子有 8−3=5 个电子,因此 $Cp_2Fe^+$ 被称为是 $d^5$ 配合物。式 2.12 给出 $n$ 值的通式。$d^n$ 构型告诉我们如何填满在 1.4 节中的晶体场能级图。例如,$Cp_2Fe^+$ 的奇电子数表明其顺磁性,因为在单核配体中无论 $d$ 轨道怎样裂分,我们都不能使 5 个电子成对。

$$\mathrm{OS} = c + a \tag{2.11}$$

$$n = N - (c + a) = N - c - a \tag{2.12}$$

氧化态和 $d^n$ 构型的关系见表 2.5,该表也给出一些特定 $d$ 构型的主要特征。

**表 2.5　氧化态和 $d^n$ 构型的关系**

| | Ti<br>Zr<br>Hf | V<br>Hb<br>Ta | Cr<br>Mo<br>W | Mn<br>Tc<br>Re | Fe<br>Ru<br>Os | Co<br>Rh<br>Ir | Ni<br>Pd<br>Pt | Cu<br>Ag<br>Au | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $d^0$ | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | | | | No back donation; max. OS |
| $d^1$ | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | | | | Paramagnetic[a] |
| $d^2$ | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | | | | Strong back donation |
| $d^3$ | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | | | | Paramagnetic[a,b] |
| $d^4$ | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | | | Commonest in groups 6-8 |
| $d^5$ | −1 | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | | | Paramagnetic[a] |
| $d^6$ | −2 | −1 | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | | Commonest configuration[b] |
| $d^7$ | −3 | −2 | −1 | 0 | 1 | 2 | 3 | | Paramagnetic[a] |
| $d^8$ | −4 | −3 | −2 | −1 | 0 | 1 | 2 | 3 | Common in groups 8-10 |
| $d^9$ | | −4 | −3 | −2 | −1 | 0 | 1 | 2 | Paramagnetic[a] |
| $d^{10}$ | | | −4 | −3 | −2 | −1 | 0 | 1 | Common in groups 10-11; min. OS |

a. 在单核配合物中,奇数构型在金属有机配合物中不常见。

b. 正八面体型配合物的配位力弱。

很多有机金属化合物有低或者中等形式的氧化态。高氧化态正受到越来越多的关注，在第11章和第15章中，我们会详细讨论这些有趣的物种。在高氧化态中反馈大大减少，这是因为①可用的非键 $d$ 电子很少（或没有）；②高氧化态配合物中金属上增加的部分正电荷会强烈地稳定 $d$ 能级，导致它们含有的电子较少被利用。这些真实存在的高价态物种通常来自第三过渡系列金属。在形成镧系金属配合物时，由 $f$ 电子产生的屏蔽使第三过渡金属的外层电子束缚不牢固而更易用于反馈成键。然而，如果配体像 H 或 Me 一样小且没有 $\pi$ 键，则高氧化态容易获得，正像在 $d^0$ 物种 $WMe_6$ 和 $ReH_7(dpe)_2$ 中一样。

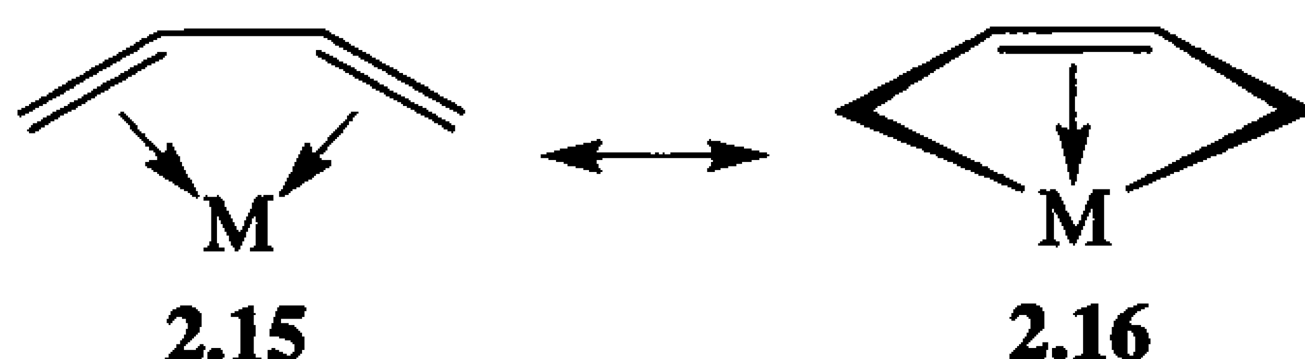
### 2.4.1　形式氧化态

氧化态和 $d^n$ 构型的归属通常是很有用的，但它们仅是一个形式上的分类，并不是让我们推断出现在金属真正的局部电荷。因此，不要过多地对氧化态和构型做某种解释，这点是重要的。有机金属配合物不是离子化合物，因此，一个 Fe(II) 配合物，如二茂铁，并不含 $Fe^{2+}$ 离子。同样地，对 $WH_6L_3$，尽管是 W(VI)，它在金属上的真正电荷更接近 $W(CO)_6$ 而不是 $WO_3$。实质上，这个六氢化物甚至可以被还原，比 W(0) 羰基化合物更富有电子。CO 基团是优良的 $\pi$ 电子受体，所以 $W(CO)_6$ 中的金属的电荷密度比一个游离的零价钨 W(0) 原子的电子密度要低得多；此外，$WH_6L_3$ 中 W—H 键仅有微弱极性，所以，多氢化物电子密度高于由 W(VI) 氧化态形成 $W^{+6}$ 的电子密度（假定一个拆分：$W^+$ $H^-$）。因此，形式氧化态这个术语通常用于用式 2.11 来计算氧化值。

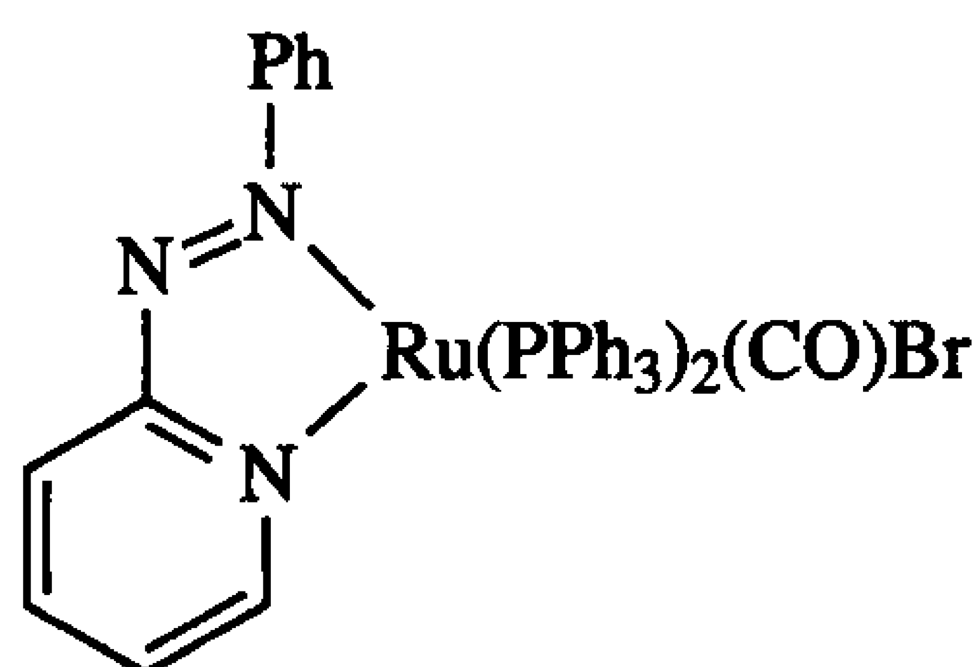
### 2.4.2　不确定的氧化态

有些情况问题比较多，形式氧化态具有不确定性。任何一个具有多种共振形式的有机金属片段其每个共振形式在相当程度上都对实际结构有贡献。例如，在丁二烯配合物中，共振式 **2.15** 和 **2.16** 就是这样，一种结构是 $L_2$，另一种是 $LX_2$。如 **2.15** 所示的丁二烯的结合方式使金属的氧化态不变，但是 **2.16** 中则多出两单位的正电荷。在共价模型中，每种都准确给出同样的电子数：4e。在离子模型中，电子数的计算相差 2e(**2.15**：4e；**2.16**：6e)，但是这可以通过金属的 2e 氧化得到补偿。任何给定的配合物都有一种处于两种极限式 **2.15** 和 **2.16** 中间的结构；我们从来没有看到同一配合物的两种截然不同的形式，一个像 **2.15**，一个像 **2.16**。需要注意的是，一个配合物的所有共振式电子数都是相同的。对于三丁二烯合钨[W(butadiene)$_3$]，我们可以通过将一个或多个配体当作 $LX_2$（而不是 $L_2$）从而将钨的氧化态归属为 W(0) 至 W(VI) 之间任何一个偶数氧化态。所以，为避免误解，需要指明与形式氧化态相对应的共振式。对中性配体如丁二烯，一般使用中性的 $L_2$ 形式，因为这是自由状态下的稳定形式。但是，结构研究表明这种配体更像是 **2.16**

而不是**2.15**。显然，我们不能依赖形式氧化态决定 W(butadiene)$_3$中金属的真实电荷。稍后我们将看到几种方法(如 4.2 节)，在这些方法中我们可以学习一些关于真实电荷的东西。尽管氧化态模糊不清，但氧化态的惯例对有机金属配合物的分类几乎处处都会用到。

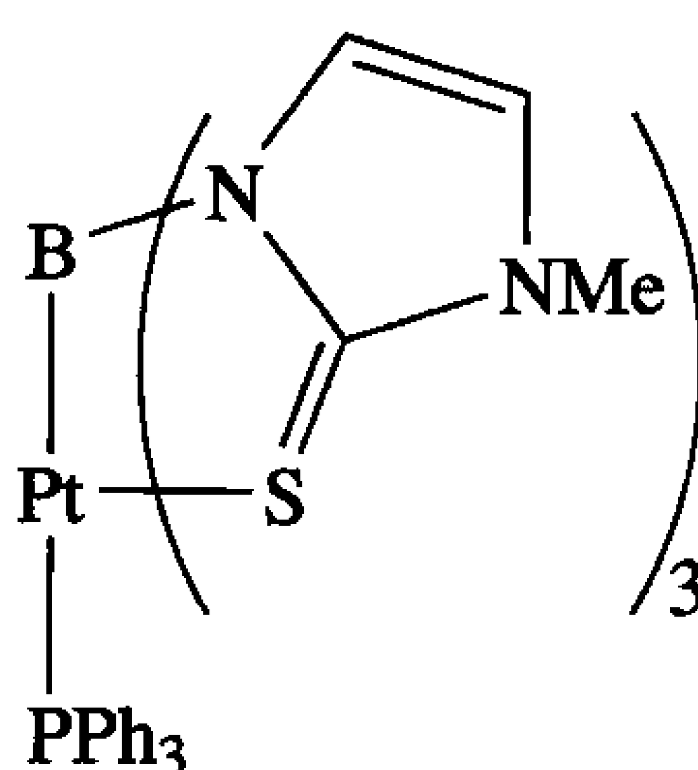



另一类氧化态模糊不清的情况出现在一个电子被局限在一个容易被还原的配体上，而不是在金属上，如绿色顺磁物种，RuBr(CO)(PPh$_3$)$_2$L，此处，配合物似乎是 19e Ru(I)，但是电子顺磁共振(EPR)数据显示，第 19 个电子事实上是被固定在被还原为有机自由基阴离子 L$\cdot^-$上；金属实际上是 18e Ru(II)[6]。这种氧化还原活性配体被称之为"非纯粹的"(noninnocent)。

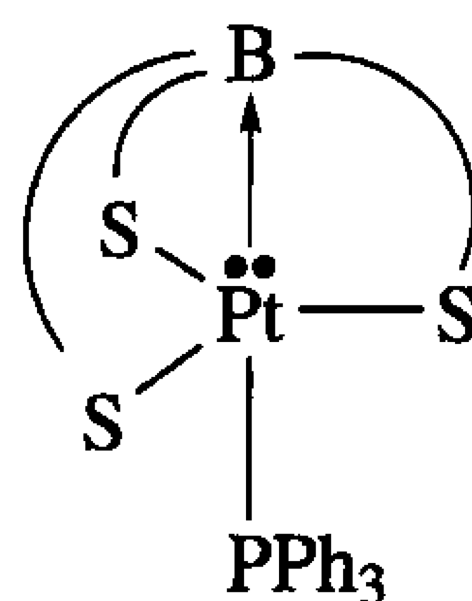



正如讨论过一个 MLXZ 系统分类法的 Parkin[1b-c]所指出的，对于 M—M 键合的化合物，金属氮氧化物[L$_n$M(NO)]和金属硼烷加合物[L$_n$M(BR$_3$)](R=H，烷基，芳基，卤化物)，有关它们的氧化态或者 $d^n$ 构型的确认是比较复杂的问题。为简单起见，我们认为一个 M—M 键给每个金属的电子数加 1e，但不影响形式氧化态，所以(OC)$_5$Mn—Mn(CO)$_5$是 18e $d^7$ Mn(0)。对于金属氮氧化物，我们将在第 4.1 节再讨论。

在硼烷加合物中，L$_n$M—BR$_3$，6e B 通过形成 M→B dative 键完成八隅体结构。在 MB 键中的电子全部来自金属，所以配体什么电子也没加且 BR$_3$充当一个 0e 配体。对于氧化态，我们对照 0e H$^+$。在开始假设一个 0 氧化态，当 H$^+$加到 L$_n$M 上时，因为 H 是一个 X 配体并且我们现在有一个正的净离子电荷，所以在[L$_n$MH]$^+$中的氧化态会增加两个单位。类似地，0e BR$_3$也将氧化态增加了两个单位[1c]。用离子模型解释，BR$_3$是以[BR$_3$]$^{2-}$单元从金属上脱掉，而且相对 L$_n$M，氧化态升高两个单位。例如，在这个模型中，**2.17**[3c]是 18e $d^8$ Pt(II) 三角双锥(**2.17b**)化合物。这似乎是对硼烷配合物性质最合理的表述，尽管一些作者把 BR$_3$当作中性分子脱掉，形成 **2.17** Pt(0)。



2.17a



2.17b

### 2.4.3　价态[6]

一个原子的价或者价态(VS)在数字上可能不同于氧化态，特别是同核成键的化合物。例如，$N_2$的 OS=0 但是 VS=3。对 $N_2$中的 N 原子，其价态是由自由原子中电子数减去非键电子数所决定，得 VS=5−2。因为，对于有机金属化合物，VS 甚至比 OS 更模糊不清，所以这一概念在有机金属化学中并没有被广泛运用。

### 2.4.4　最大氧化态

配合物的氧化态不可能高于其中的过渡金属的族数。例如，钛的氧化态不能高于 Ti(IV)，因为 Ti 只有四个价电子可以用来成键所以 $TiMe_6$不可能存在。

同样，对应于 $d^{10}$构型也有最低氧化态。例如，$[Pt(PPh_3)_3]^{2-}$遵从 18 电子规则，在推测机理时可能会将其看成合理中间体。但是，Pt(-II)的氧化态对应的是 $d^{12}$构型，超出 $d$ 轨道组的承载能力，因此是不允许的。在$[Pt(PPh_3)_4]$中，$d^{10}$ Pt(0)是可以的，因为$[Pt(PPh_3)_4]$也是一个 18e 配合物。

### 2.4.5　净离子电荷(Net Ionic Charge)

一个配合物净正离子电荷的增加值，$[MX_aL_b]^{c+}$中的 $c+$，在其他条件完全相同的情况下，会削弱对配体的反馈程度(见 2.7 节和表 2.9)。这使得配合物更难被氧化而易于被还原且会改变其对亲核试剂与亲电试剂的反应活性。如 $V(CO)_6^-$、$Cr(CO)_6$和 $Mn(CO)_6^+$是等电子体，但仅阴离子容易与亲电试剂 $H^+$反应(式 2.13)，且只有阳离子容易与亲核试剂 $H_2O$ 反应(式 2.14)。$Cr(CO)_6$与两种试剂都不容易反应。



$$V(CO)_6^- + H^+ \longrightarrow HV(CO)_6 \longrightarrow \text{futher reaction} \qquad (2.13)$$



$$Mn(CO)_5^+ + H_2O \longrightarrow HMn(CO)_5 + H^+ + CO_2 \qquad (2.14)$$

## 2.5　配位数和几何结构

在配体都是单齿配体的情况下，配合物的配位数(CN)就是含有的配体的个数

(例如,$[PtCl_4]^{2-}$:CN=4;$W(CO)_6$:CN=6)。过渡金属的配位数不会超过 9,这是因为,金属仅有 9 条价电子轨道,而每个配体本身也需要其轨道。大多数情况下配位数少于 9,9 条轨道中的部分轨道或者是金属的孤对电子占据或者是参与到反馈键中。

每个配位数有一个或多个与其相对应的配位几何结构。表 2.6 列出了一些例子。为了达到最大配位数 9,需要相对小的配体(如$[ReH_9]^{2-}$)。配位数小于 4 的倾向于大体积的配体,在配体间存在空间干扰时这些大体积配体不能和更多的配体结合,如 $Pt(PCy_3)_2$存在,而 $Pt(PCy_3)_3$就不存在。

**表 2.6　一些常见配位数与其配位几何结构**

| 配位数 | 几何构型 | 空间构型 | 示例 |
|---|---|---|---|
| 2 | Linear | —M— | $(Me_3SiCH_2)_2Mn$ |
| 3 | Trigonal | M | $Al(mesityl)_3$ |
| | T-shaped | M | $Rh(PPh_3)_3^+$ |
| 4 | Square planar (sq. pl.) | M | $RhCl(CO)(PPh_3)_2$ |
| | tetrahedral(tet) | M | $Ni(CO)_4$ |
| 5 | Trigonal bipyramidal(TBP) | M | $Fe(CO)_5$ |
| | Square pyramidal(sq. py.) | M | $Co(CNPh)_5^{2+}$ |
| 6 | Octahedral(oct) | M | $Mo(CO)_6$ |
| 7 | Capped octahedron | M | $ReH(PR_3)_3(MeCN)_3^{2+}$ |
| | Pentagonal bipyramid | M | $IrH_5(PPh_3)_2$ |

续表

| 配位数 | 几何构型 | 空间构型 | 示例 |
|---|---|---|---|
| 8 | Dodecahedral[a] | A B M A A B B A B | $MoH_4(PPh_3)_4$ |
| | Square antiprism | M | $TaF_8^{3-}$ |
| 9 | Tricapped[b] trigonal prism(TTP) | M | $ReH_9^{2-}$ |

*a.* 较小的配体倾向于位阻较小的 A 边。每个两 A 和两 B 边构建包含金属的平面，一个平面与另一个平面呈直角关系。

*b.* TTP 可沿着其三叠轴方向观察。三角形的顶点为轴配体位置，平面方向可清楚显示M—L键。

遗憾的是，对有机金属物种，配位数和几何构型的定义不清晰，如 $Cp_2Fe$。这个分子是 2 配位(有两个配体)、6 配位(有六对电子参与到金属-配体成键)还是 10 配位(10 个碳原子都在金属的成键距离内)？多数时候，用的是第二种定义，它相当于是计算离子模型中配体提供的孤对电子数。后文中我们用这个作为配位数。

用于广义的 $d^n$过渡金属配合物$[MX_aL_b]^{c+}$时，式 2.15～2.18 总结了不同的计算规则，$N$ 是族数。在式 2.15 中配位数 CN 不能超过 9。

$$\text{配位数：} CN = a + b \leqslant 9 \tag{2.15}$$

$$\text{电子数：} N + a + 2b - c \tag{2.16}$$

$$\text{氧化态：} OS = a + c \leqslant N \tag{2.17}$$

$$d^n \text{ 构型：} d^n = d^{(N-OS)} = d^{(N-a-c)} \tag{2.18}$$

## 2.5.1　$d^n$构型和几何结构

因为每种构型特有的配体场效应，金属的 $d^n$ 构型对于所采用的优势几何结构有很好的指导意义，如表 2.7 所示。因为 $d^0$、$d^5$(高自旋)和 $d^{10}$ 构型的每个 $d$ 轨道的电子数相同(依次为 0、1 或 2)，所以它们比较特殊。这种对称的电子分布意味着没有配体场效应且配体的空间位置被确定。在主族化学中，预测几何结构的标准方法，VSEPR (价电子对互斥)仅在没有配体场效应的情况下，能可靠使用。在

过渡金属体系中，这仅对没有配体场效应的 $d^0$、$d^5$（高自旋）和 $d^{10}$ 适用。例如，对 $d^{10}$ $PtL_4$，我们仅考虑 4 个 L 孤对电子，与 VSEPR 一致，4 个 L 孤对电子被安排在四面体结构中。对于带有高 Δ 的有机金属化合物，偶数 $d^n$ 构型是首选。

**表 2.7 具有典型 $d^n$ 构型的常见几何结构**

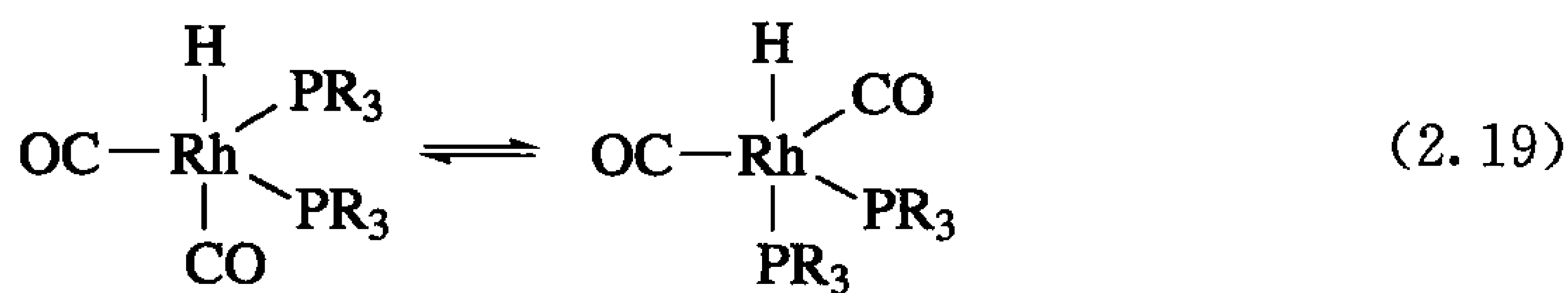
| Coordination Number | Geometry | $d^n$ Configuration | Example |
|---|---|---|---|
| 3 | T-shaped | $d^8$ | $[Rh(PPh_3)_3]^+$ |
| 4 | Tetrahedral | $d^0$, $d^5$(hs), $d^{10}$ | $Pd(PPh_3)_4$ |
| 4 | Square planar | $d^8$ | $[RhCl(PPh_3)_3]$ |
| 5 | Trigonal bipyramidal | $d^8$, $\{d^6\}^a$ | $[Fe(CO)_5]$ |
| 6 | Octahedral | $d^0$, $d^3$, $d^5$(ls), $d^6$ | $[Mn(CO)_6]^+$ |
| 8 | Dodecahedral | $d^2$ | $WH_4(PMePh_2)_4$ |
| 9 | TTP$^b$ | $d^0$ | $[ReH_9]^{2-}$ |

a. $\{d^6\}$指 $d$ 构型的几何结构发生扭曲。

b. TTP 指三帽三棱柱体(tricapped trigonal prism)。hs 指高自旋(high spin)；ls 指低自旋(low spin)。

### 2.5.2 流变性和几何构型

在 Werner 的工作中，八面体配合物倾向于形成非常稳定的几何构型——顺式(*cis*)配体保持顺式构型，反式(*trans*)配体保持反式构型；对于平面正方形的结构也是同样的。其他常见几何构型则倾向于流变的，配体在配位球内相互变换它们的位置。如对于三角双锥构型，许多异构体可能在一个快速平衡中相互共存。



(2.19)

### 2.5.3 空间效应和几何结构

大配体的配位数低，如 $Pt(PCy_3)_2$，同时这些配体倾向于从电子效应优势构型变形到几何结构更允许的排列。例如，$[CuBr_4]^{2-}$ 和 $[PtI_4]^{2-}$ 从电子角度考虑倾向于形成平面正方形结构，但是空间效应导致它变形为位阻更小的四面体构型。

### 2.5.4 非八面体配合物 18 电子规则总结

我们现在可以总结，带任意配位数($n$)的配合物的 18 电子规则。图 2.2 显示 $n=4\sim9$ 的配合物 $ML_n$ 的情况，此处有 $n$ 个 M—L $\sigma$ 键轨道和 $(9-n)$ 个非键 $d$ 轨道。适于这种情况的 $n$ 值是式 2.15 所定义的 CN，所以对$[Ni(\eta^3\text{-allyl})_2]$ (**2.9**)，

$n=4$；对 $Cp_2Fe$(**2.7**) 或 $[Mo(\eta^6\text{-}C_6H_6)_2]$ (**2.10**)，$n=6$；对 $Cp_2TiCl_2$(**2.11**)或 $MoH_4(PR_3)_4$(**2.8**)，$n=8$。填满这些成键轨道和非键轨道(共 9 个轨道)需要 18 个电子。正常情况下反键轨道是空的。在图 2.2 中，每种类型的轨道(成键、非键和反键)用加黑的水平线表示，尽管事实上各组被分散在一个模式中，这个模式取决于精确的几何构型和配体组。例如，图 1.4 显示四面体和平面正方形结构的非键轨道。

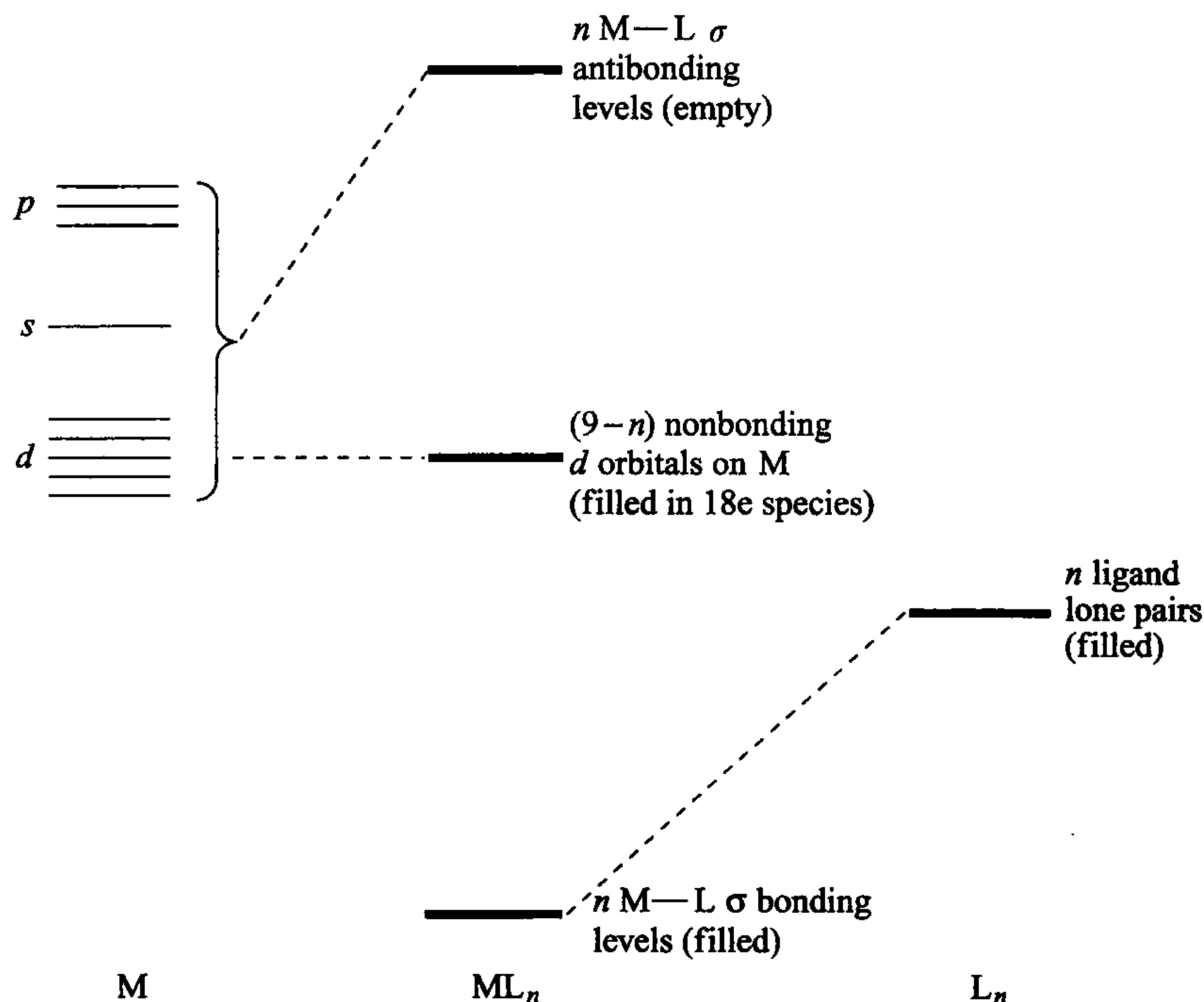
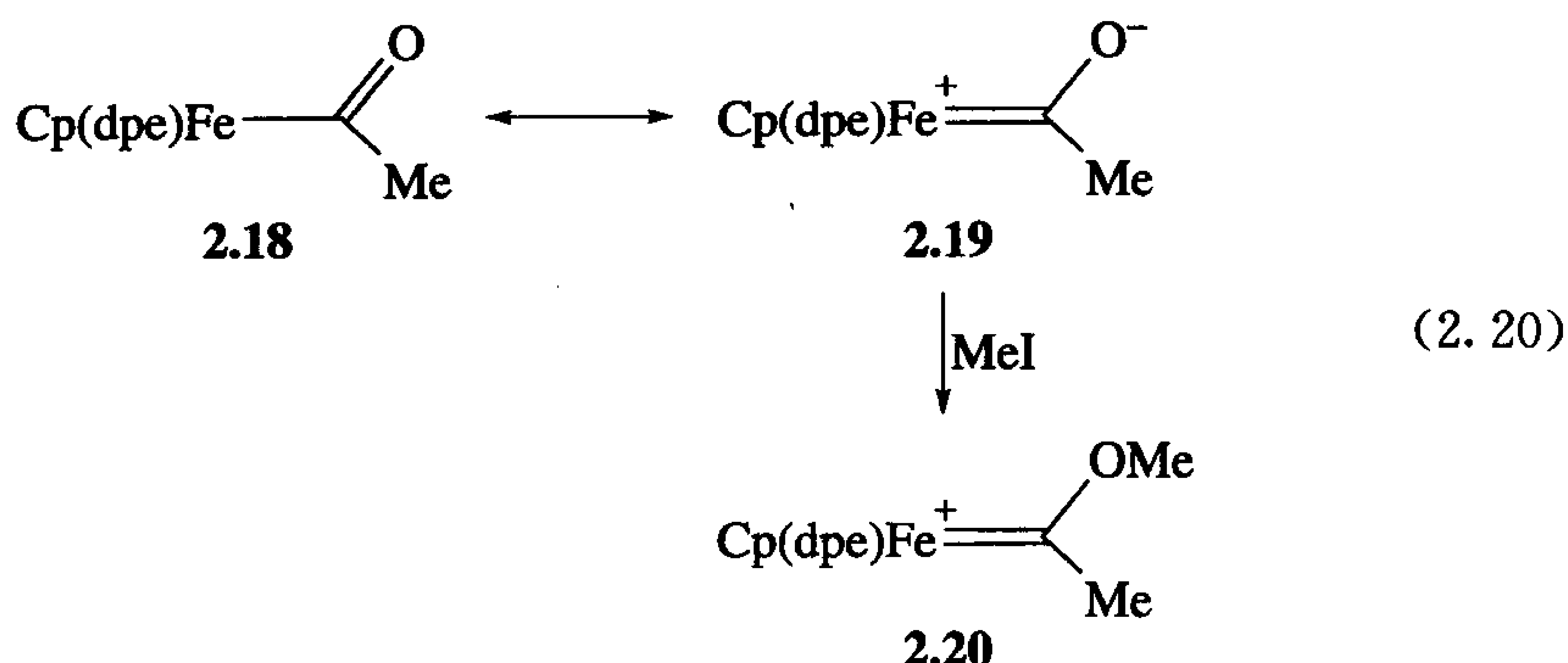



图 2.2　金属配合物 $ML_n$($n$ 为 4～9)成键的晶体场描述示意图。配合物分子轨道的三种类型：成键(全充满)、非键(充满的 18e 配合物)、反键(几乎常常是空的)。每一条黑线代表有时释放能量，这取决于配合物的性质

## 2.6　配合效应

许多配体与金属键合时，其化学性质变化很大。对典型的金属片段 $L_nM$ 系列，有一个从强的 $\sigma$ 电子受体到强 $\pi$ 碱的性质平稳梯度变化的过程。一个典型的不饱和配体 Q 没有电荷，并且，$\sigma$ 电子受体 $L_nM$ 片段会使配体 Q 亲电性更强，但是，对于一个 $\pi$ 碱 $L_nM$ 片段会使配体 Q 接受电子，亲核性更强。例如，游离的苯分子非常抗拒亲核试剂的进攻，但可与亲电试剂反应。相反，在配合物$(C_6H_6)Cr$

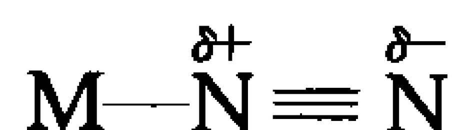
$(CO)_3$中，因为三个 CO 配体的存在，$Cr(CO)_3$片段是一个好的受体并且它会降低芳香环上的电子密度。这使得苯环易于受到亲核试剂的进攻，而抗亲电试剂的进攻。环戊基团 Cp 和膦配体都是强给予体，所以在式 2.20 中乙酰基 **2.18** 的化学行为类似于卡宾 **2.19**(第 11 章)，易遭受亲电试剂进攻而形成 **2.20**。




(2.20)

### 2.6.1 极化

如果金属片段的性质介于上述提及的电子性质范围中间位置，那么它既是 $\sigma$ 电子受体又是 $\pi$ 电子给体。可以认为，在化学性质方面，不饱和配体同其在游离状态下的情况稍有不同。事实上，通过极化，配体依然可以被强烈地活化。这是因为从配体到金属的 $\sigma$ 给予通常消耗掉配体上一个或一组原子的电子密度，但是从金属的 $\pi$ 反馈又增加了另一组原子上的电荷密度。例如，在 $N_2$分子中，对金属的 $\sigma$ 给予来自于与金属直接成键的氮的一个孤对电子对。来自金属的反馈键进入到 $\pi^*$ 轨道，而该轨道离域在两个氮原子间。这意味着成键时与金属相连的氮趋向于带正电荷，而末端的氮原子带负电荷：



$$M—\overset{\delta+}{N}\equiv\overset{\delta-}{N}$$

这种极化使配位的 $N_2$在化学反应中得到活化，如末端氮的质子化以及对邻位氮原子的亲核进攻等；游离的配体当然是没有极性的也是非常惰性的，一般情况见表 2.8。如果一个配体有正常的反应活性，如对于亲核性质的物质，我们可以通过与一个亲核性质的金属成键而使其失活。因此金属可以被看成是保护基团。对亲核进攻呈惰性的配体可以通过与亲电性质的金属成键而被活化。

矛盾的是，更强的成键并不总是得到更强的配体活化。一个极好的例子是配位的 $H_2$，这是个在弱成键中被极大地酸化的配体。自由 $H_2$的 $pK_a$接近 35，但是键合后 $H_2$的 $pK_a$一般出现在 0～20 内，键合更弱的配体其 $pK_a$值更小(例如，对脱质子化反应是最酸化的也是最活化的)。

**表 2.8　游离配体与连接配体金属片段的电性效应:亲核或亲电进攻**

| Character of Free Ligand | Character of $ML_n$ Fragment* | | |
|---|---|---|---|
| | σ Acid | Polarizing | π Base |
| Susceptible to electrophilic attack | Suppresses susceptibility | May enhance susceptibility | Enhances |
| Susceptible to nucleophilic attack | Enhances susceptibility | May enhance susceptibility | Suppresses |
| Unreactive | May allow nu. attack | May allow both nu. and el. attack | May allow el. attack |

* nu. 指亲核;el. 指亲电。

### 2.6.2　游离的≠键合的

通常,一个配体的键合形式在性质与游离状态下性质差别很大。在试图借助有机卡宾、二烯或者其他物种的配合物的有关知识来理解它们的配合物性质时,通常会引起误解。例如,二烯在 Diels-Alder 反应中与亲双烯试剂反应。而二烯配合物却不会发生该反应。在某种意义上说,这个配合物已经是 Diels-Alder 反应加合物,金属在此作为亲二烯体。

金属离子及配体的性质在配合物形成过程中都发生了改变。例如,Co(III)在简单化合物如乙酸盐中有很强的氧化性,它甚至可以氧化碳氢化合物。Werner 的工作表明,通过 6 个氨与 Co(III)离子的成键,其氧化能力几乎都能被猝灭。因为 6 个强 σ 电子给体配体的出现,$[Co(NH_3)_6]^{+3}$离子不会像乙酸配合物那样严重缺电子。相反,尽管钼原子有很强的还原性,然而 $Mo(CO)_6$仅有中等程度的还原性,是对空气稳定的化合物,这是因为 CO 通过反馈降低了金属的电子密度。

最后,给体和受体是相对的术语。以配合物 $L_nM—H$ 为例,其中氢化物配体不带强的正电荷或负电荷,我们可以把配合物 $L_nM—H$ 看成是 $L_nM^+ + H^-$、$L_nM\cdot + H\cdot$ 或 $L_nM^- + H^+$。我们将不得不把 $H^-$ 当作 $L_nM^+$ 的强给体,$H^+$ 作为 $L_nM^-$ 的强受体,而 $H\cdot$ 对于 $L_nM\cdot$ 两者都不是。一般情况下认为是离子模型,且默认是第一类分隔形式。

## 2.7　金属间的差异

金属种类的变化对配合物的性质有重大影响。这种差异是如此巨大,以至于很少有单个研究小组将自己的研究限制在周期表的某一部分。从周期表左边向右边移动时,元素的电负性会显著增加。从左向右移动时,电子所占据的轨道其能量

不断降低，且越来越稳定。表 2.9 列出了过渡金属鲍林电负性表。前期过渡金属是电正性的并且容易失去所有价电子。因此，这些元素经常被发现在最高允许氧化态中，如 $d^0$ Zr(IV) 和 Ta(V)。低氧化态，如 $d^2$ Zr(II) 和 Ta(III)是非常容易被氧化的，这是因为两个 $d$ 电子在能量相对高的轨道中，所以容易失去。这些体系对空气可能非常敏感。这些电子不仅容易转移到氧化剂上，而且在反馈作用中也有很强的趋势转移到不饱和配体的 $\pi^*$ 轨道上去。这使得 $d^2$ 前期金属离子 $\pi$ 碱性很强且能够与 $\pi$ 配体强烈键合，并产生 2.6 节中所列的效应。如 CO、$C_6H_6$ 和 $C_2H_4$ 之类的配体需要有反馈键作用才能稳定，它们只能和 $d^0$ 金属微弱成键。

**表 2.9　过渡金属鲍林电负性表***

| Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1.3 | 1.5 | 1.6 | 1.6 | 1.6 | 1.8 | 1.9 | 1.9 | 1.9 |
| Y | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag |
| 1.2 | 1.3 | 1.6 | 2.1 | 1.9 | 2.2 | 2.3 | 2.2 | 1.9 |
| La | Hf | Ta | W | Re | Os | Ir | Pt | Au |
| 1.1 | 1.3 | 1.5 | 2.3 | 1.9 | 2.2 | 2.2 | 2.3 | 2.5 |

* 镧系元素和锕系元素的电负性：1.1～1.3。重要配体元素的电负性：H，2.2；C，2.5；N，3.0；O，3.4；F，4；Si，1.9；P，2.2；S，2.6；Cl，3.1；Br，2.9；I，2.6。所有元素的有效电负性与它们的取代相关，例如，烷基碳、烯基碳和炔基碳的 C 电负性分别是 2.5、2.75 和 3.3。

相比较而言，后过渡金属的电负性值更大一些，所以它们趋于保留价电子。低氧化态，如 $d^8$ Pd(II)，趋于稳定，而更高的氧化态，如 $d^6$ Pd(IV)，通常会通过各种途径返回到 Pd(II)；也就是说，它们是有氧化性的。Pd(II)反馈作用不像前期 $d^2$ 金属那样显著，所以一些连接在弱 $\pi$ 电子给体 Pd(II)上的不饱和配体会累积一个正电荷。正如我们在后面(见 8.2 节)将看到的，这使得这些配体易于被亲核试剂 $Nu^-$ 进攻，这在有机合成中是一些重要应用的基础。

表 2.10 列出了一些相应于金属碱性降低以及与 CO 的反馈键强度的降低而导致的金属羰基化物中 $\nu$(CO)值增加的变化。最大的效应(约 115 $cm^{-1}$)是净离子电荷由一单位到更多正电荷的变化引起的，阳离子 $\pi$ 碱性更弱。其次是非 $\pi$ 电子受体的胺配体被 CO 取代而引起的(每个取代约 45 $cm^{-1}$)。供电子配体数的减少会导致反馈作用的显著减弱，金属的变化影响最小。为了更好地比较，使用四羰基系列化合物，配体数目每变化一个单位产生的效应是 30 $cm^{-1}$。后过渡金属是更弱的 $\pi$ 电子给体，因为原子核的电荷稳定了 $d$ 电子降低了它们的碱性。然而令人感到意外的是，周期表从上往下的变化较小。

**表 2.10　改变金属、净离子电荷和配体导致的 $\nu$(CO) 值变化效应**　（单位：$cm^{-1}$）

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | *Changing Metal across the Periodic Table* | | | |
| $V(CO)_6$ | $Cr(CO)_6$ | $Mn_2(CO)_{10}$ | $Fe(CO)_5$ | $Co_2(CO)_8$ | $Ni(CO)_4$ |
| 1976 | 2000 | 2013(av)[a] | 2023(av)[a] | 2044(av)[b] | 2057 |
| | $Cr(CO)_4$ | | $Fe(CO)_4$ | | $Fe(CO)_4$ |
| | 1938[c] | | 1995[c] | | 2057 |
| | | *Changing Metal down the Periodic Table* | | | |
| | $Cr(CO)_6$ | $Mo(CO)_6$ | $W(CO)_6$ | | |
| | 2000 | 2004 | 1998 | | |
| | | *Changing Ionic Charge in an Isoelectronic Series* | | | |
| | $[Ti(CO)_6]^{2-}$ | $[V(CO)_6]^-$ | $Cr(CO)_6$ | $[Mn(CO)_6]^+$ | |
| | 1747[d] | 1860[d] | 2000 | 2090 | |
| | | *Replacing π-Acceptor CO by Non-π-Acceptor Amines*[e] | | | |
| $[Mn(CO)_6]^+$ | $[(MeH_2N)Mn(CO)_5]^+$ | | $[(en)Mn(CO)_4]^+$ | $[(tren)Mn(CO)_3]^+$ | |
| 2090 | 2043(av) | | 2000(av) | 1960 | |

*a*. 平均谱带。

*b*. 无 CO 桥联异构体。

*c*. 不稳定物种。

*d*. 谱值可能被连接 CO 氧原子的抗衡阳离子降低。

*e*. en 指 $H_2NCH_2CH_2NH_2$；tren 指 $HN(CH_2CH_2NH_2)_2$。

与第二、第三过渡系金属比较，第一过渡系金属的 M—L 键强度更低并且晶体场分裂能更小。它们更可能经历 1e 氧化还原变化，而第二和第三过渡系金属进行的是 2e 变化。最后，第一过渡系金属不像第二特别是第三过渡系金属那样容易得到高氧化态。Mn(V)、(VI)和(VII)（如 $MnO_4^-$）是稀少的，通常有高氧化性；而 Re(V) 和 (VII)并不罕见且配合物没有强氧化性。

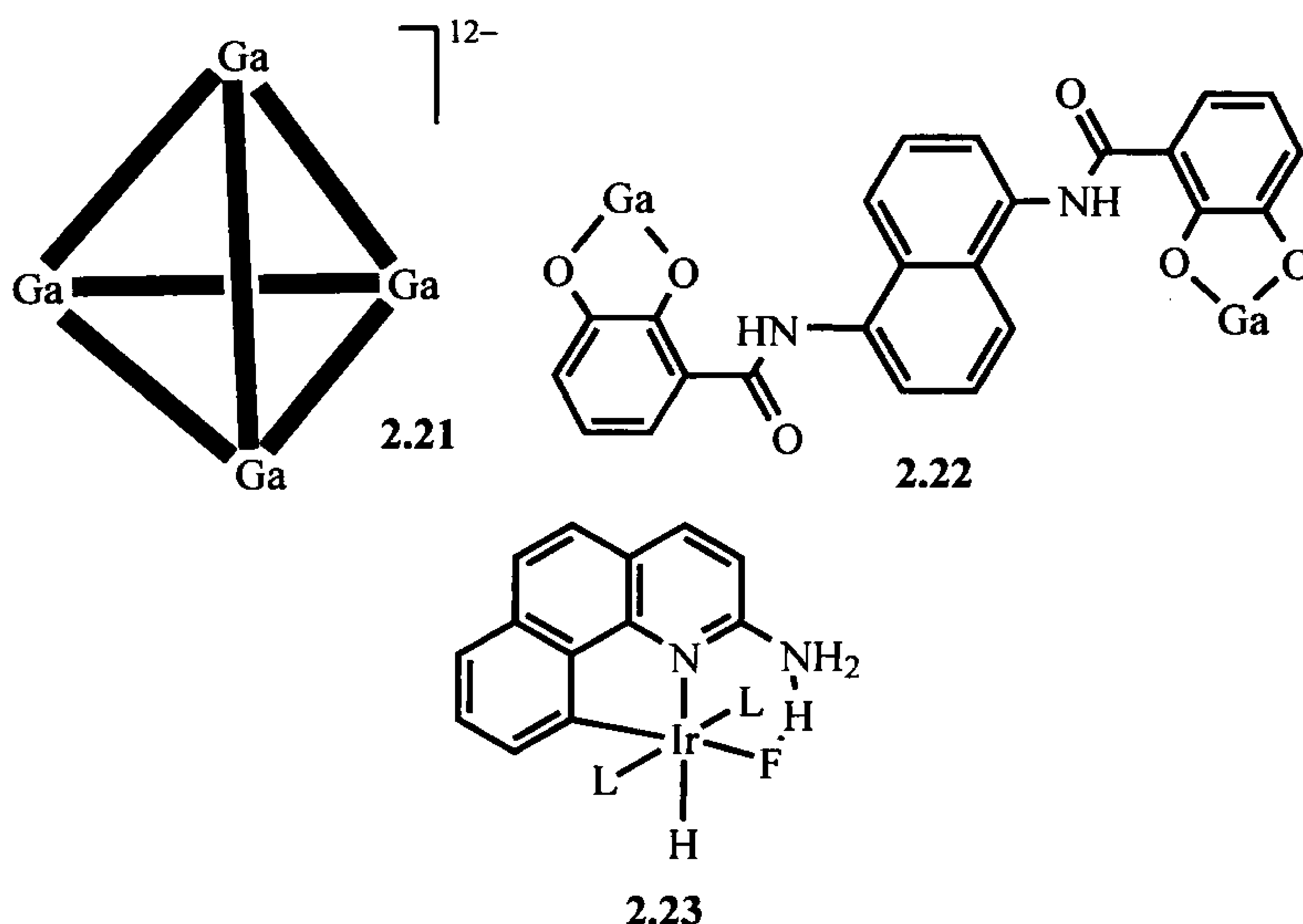
- 氧化态（见 2.4 节）是一个有用的分类，但可能具有不确定性。
- 具有相似 $d^n$ 构型的金属配合物其化学性质也相似。
- $d$ 轨道的分裂模式随几何结构变化。
- 一些配体的化学性质在配合时发生深刻变化。
- 离子电荷、配体组和金属都会影响金属的碱性（表 2.10）。

## 2.8　超分子化学

当有机金属配合物被封装在纳米管中，如 **2.21**，它由四个 $Ga^{3+}$ 离子通过六个

2.22 连接构成，除了最小的反应物能够有机会进入空腔内，其他几乎所有的反应都能被阻止。例如，阳离子铑催化剂，$[Rh(cod)(PMe_3)_2]^+$ 被封装在 **2.21** 中，仅使 $CH_2=CHCH_2OH$ 异构化为 $CH_3CH_2CH=O$，其他更大的烯丙基醇底物则不能被异构化；只有最小的底物可以渗透进入纳米仓内。

氢键作用或离子对作用能够引起许多分子内或者分子间缔合。对于有利的客体分子能够选择性键合，如 **2.23** 中的 HF，在没有氢键作用时是检测不到有 HF 配合物的。这种作用也能够显著改变了反应的结果[9]。




- 配合物根据 $d^n$ 构型（式 2.12）、电子数（式 2.7）和配位数进行分类（见 2.5 节）；$d^6$，18e 八面体配合物最为常见。
- 特定的 $d^n$ 构型与特定的几何结构相联系（表 2.7）。
- 配合作用深刻改变配体的性质（见 2.6 节）。

## 参考文献

[1] (a) C. A. Tolman, *Chem. Soc. Rev.* **1**, 337, 1972. (b) G. Parkin in *Comprehensive Organometallic Chemistry III*, D. M. P. Mingos, R. H. Crabtree, eds., Elsevier, Amsterdam, 2007, Vol. 1, p. 1. (c) G. Parkin, *Organometallics* **25**, 4744, 2006. (d) D. M. P. Mingos, *J. Organometal. Chem.* **689**, 4420, 2004. (e) F. Weinhold and C. R. Landis, *Valency and Bonding. A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective*, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2005.

[2] M. L. H. Green, *J. Organomet. Chem.* **500**, 127, 1995.

[3] (a) I. R. Crossley, M. R. S. J. Foreman, A. F. Hill, G. R. Owen, A. J. P. White, D. J. Williams, A. C. Willis, *Organometallics* **27**, 381, 2008. (b) A. F. Hill, *Organometallics* **25**, 4741, 2006. (c) I. R. Crossley, A. F. Hill, *Organometallics* **23**, 5656, 2004.

[4] B. Domercq, C. Coulon, P. Feneyrou, V. Dentan, P. Robin, M. Fourmigue, *Adv. Funct. Mater.* **12**, 359, 2002; K. M. Smith, *Coord. Chem. Rev.* **250**, 1023, 2006.

[5] D. Astruc, *J. Organometal. Chem.* **689**, 4332, 2004.

[6] G. Parkin, *J. Chem. Educ.* **83**, 791, 2006.

[7] P. Cheliatsidou, D. F. S. White, B. de Bruin, J. N. H. Reek, D. J. Cole-Hamilton, *Organometallics* **26**, 3265, 2007.

[8] D. H. Leung, R. G. Bergman, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 2746, 2007.

[9] D. Natale and J. C. Mareque-Rivas, *Chem. Comm.* **2008**, 425; S. Das, C. D. Incarvito, R. H. Crabtree, and G. W. Brudvig, *Science* **312**, 1941, 2006.

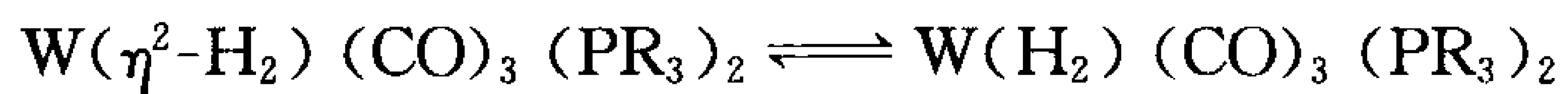
## 练　习　题

你在有机金属反应中所提出的任何中间体要是合理的，这一点很重要。它有合适的电子数、配位数和氧化态吗？如果它是唯一已知的 Rh(V)羰基，它可能会受到批评。还要查看有机片断的合理性。有时学生写示意图时会不停考虑它们的结构包含了 5 价碳原子。指明每个配体的齿合度。

1. 给出下列配合物的电子数、形式氧化态和 $d^n$ 构型：$[Pt(NH_3)_4]^{2+}$、$PtCl_2(NH_3)_2$、$PtCl_4{}^{2-}$、$(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2Ni$、$[(R_3P)_3Ru(\mu\text{-}Cl)_3Ru(PR_3)_3]^+$、$ReH_9{}^{2-}$、$CpIrMe_4$、$TaMe_5$、$(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2TiCl_2$ 和 $MeRe(O)_3$。
2. 发现某一配合物与经验公式$(CO)_3ReCl$ 一致。它是怎样在不需任何额外配体的情况下达到 18e 构型的？
3. 具有经验公式 $Cr(CO)_3(C_6H_5)_2$的配合物是怎样达到 18e 构型？
4. 配合物 $Ti(\eta^2\text{-}MeN{=}CH{-}CH{=}NMe)_2$被发现通过氮原子螯合。我们必须给 Ti 分配什么样的氧化态？有任何可能的替代分配方法吗？
5. 用一种模型（离子或者共价）计算问题 1 中所示的配合物的价电子数，这种模型要不同于你最初使用的模型。
6. 如果$(CO)_5Mn{-}Mn(CO)_5$存在，推断可应用于 M—M 键的电子计算规则。证明规则同样适用于 $Os_3(CO)_{12}$，其中 $Os_3(CO)_{12}$包含三个 Os—Os 键和只有末端 CO 基团。你认为与 $Rh_4(CO)_{12}$最适合的结构是什么？
7. 指出在 $CH_3NH_3^+$ 中，当把分子看成氨配合物时怎样计算碳原子的价电子数。在 $CH_2{=}C{=}O$ 中亚甲基碳原子能够用同样方法处理吗？
8. 水有两个孤对电子。如果下列典型配合物存在，那么请决定正常情况下两个孤对电子中是两个还是仅一个必须被计算在内：$IrH_2(H_2O)_2(PPh_3)_2^+$，$(\eta^6\text{-}C_6H_6)Os(H_2O)_3^{2+}$。
9. 丙酮能够以 $\eta^2$方式（通过 C 和 O）和 $\eta^1$方式（通过 O）进行键合。你预计在这两种形式中电子计数是相同还是不同？你预计哪种金属片断最适合以 $\eta^1$配体(a)和 $\eta^2$配体(b)键合丙酮？两者键合模式中任一种会被预计提高羰基碳原子经历

亲核进攻的倾向吗?

10. 预测在 $Cp_2W(CO)_2$ 中每个 Cp 环的连接,以及 $[Pd\{(PPh_2CH_2CH_2)_3CPh\}_2]^{2+}$ 中每个“三磷酸”的连接。
11. 使用共价模型和离子模型,指出下面所示的两个物种的氧化态、$d^n$ 构型和电子数,这两个物种在溶液中处于平衡态。



$$W(\eta^2\text{-}H_2)(CO)_3(PR_3)_2 \rightleftharpoons W(H_2)(CO)_3(PR_3)_2$$

# 第3章　金属烷基化物、金属芳基化物、金属氢化物以及相关的σ键合物

金属烷基化物和金属芳基化物也许是最简单的有机金属物种。然而，20世纪六七十年代在人们认识到影响过渡金属稳定性规律之前，过渡金属有机物的例子还非常少。这些规律可以作为我们学习金属烷基化物很好的切入点，因为它们涉及很多最重要的金属有机反应，我们将在后面章节中详细讨论。

了解完金属烷基化物，我们还要介绍一下其他单齿阴离子型配体，如氢化物以及二氢化物，这是另一个具有重要应用的领域，后面将作讨论。

## 3.1　过渡金属烷基化物和芳基化物

最早的金属烷基化物起源于主族元素。1715年，在巴黎军事制药厂工作的Cadet利用$As_2O_3$和$KOOCCH_3$反应合成了一种有着骇人听闻恶臭味的卡可基氧(cacodyl oxide，来源于希腊文kakos)，后来Bunsen[1]证实此化合物为$Me_2As—O—AsMe_2$。1848年，Edward Frankland在试图用乙基碘化物和金属锌制备乙基自由基的过程中，得到了一种无色液体，后来被证实为二乙基锌。因为砷为准金属，所以$ZnEt_2$被认为是第一个含有金属-碳键的分子，而Frankland也被认为是金属有机化学的奠基人。然而直到1900年Victor Grignard发现烷基镁卤试剂，有机金属化学才开始在有机合成中得到应用并产生重大影响；后来Schlenk(1914)和Ziegler(1930)发展了有机锂试剂，Ziegler也在有机铝试剂的应用方面发挥了重要影响。

### 3.1.1　金属烷基化物作为稳定的碳负离子[2]

从卤代烷得到的格氏试剂(RMgX)，是首个提供亲核性烷基基团$R^{\delta-}$的通用试剂，它和亲电性烷基试剂$R^{\delta+}$互补。作为离子型试剂，金属烷基化物由烷基阴离子和金属阳离子构成。因此，烷基阴离子的稳定性在很大程度上取决于金属的电负性。电正性最强的第1主族和第2主族金属烷基化物，以及Al和Zn，通常被称为极性有机金属试剂，其中烷基阴离子被轻微稳定化，具有与自由阴离子类似的强亲核性和碱性。极性金属烷基试剂极易遇潮水解，M—C的水解为M—OH并释放RH；空气氧化也很容易发生，因此离子型金属烷基试剂必须隔离空气和水保存。前过渡金属烷基试剂，如Ti和Zr，也对水和空气相当敏感，但是当我们沿着

元素周期表向右下移动时，随着金属的电正性减小，金属烷基试剂的活性降低很多；当到达 Hg 时，Hg—C 键是如此稳定以至于[Me-Hg]$^+$ 阳离子可以存在于硫酸水溶液中且有空气情况下保持稳定。从典型离子型的 NaMe 到极性共价型的 Li、Mg 烷基试剂，再到共价型后过渡金属烷基化物，亲核性依次减弱，显示了金属变换产生的影响(图 3.1)。

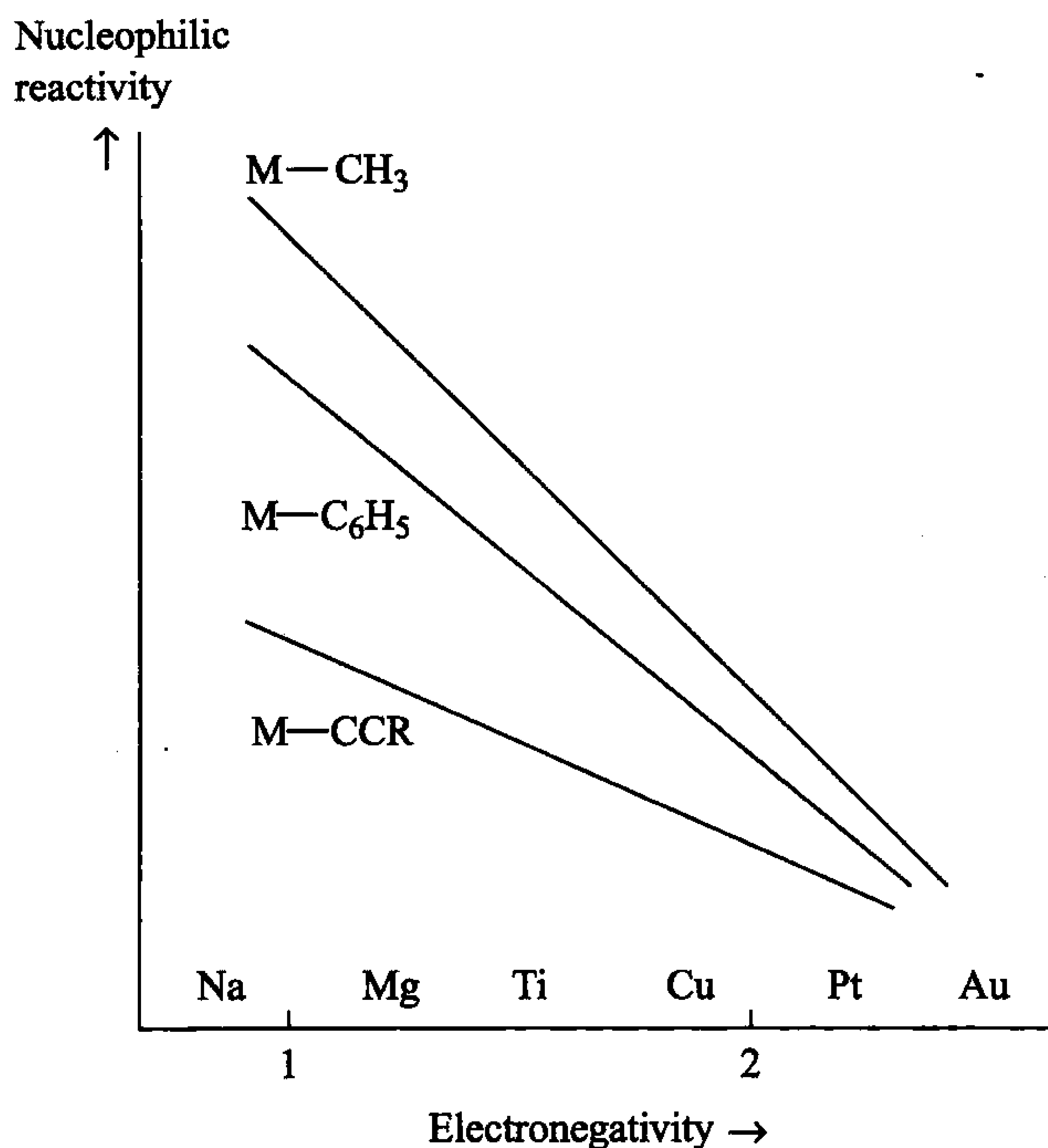



图 3.1 烷基和金属的电负性影响主族和过渡金属烷基配合物对质子或空气的亲核反应性的定量表示示意图[2]

R 基团自身的稳定性也起着重要作用。作为 $sp^3$ 杂化离子，$CH_3^-$ 最活泼。随着 s 轨道成分的增加，从 $sp^2$ 杂化的 $C_6H_5^-$ 到 $sp$ 杂化的 RC≡C$^-$，其阴离子孤对电子越来越稳定，其内在的反应活性逐渐降低。这一变化趋势使得相应的碳氢化物酸性增强，如 $CH_4$(p$K_a$=～50)、$C_6H_6$(p$K_a$=～43)、RC≡CH(p$K_a$=～25)，后面的阴离子最具稳定性，其反应活性也最低。

随着主族金属有机试剂的成功合成，人们开始试图合成过渡金属有机试剂。1909 年，Pope 和 Peachey 合成的含有 *d* 轨道的金属有机化合物 $Me_3PtI$ 是早期的例子，但也是一个孤立的例子。在 20 世纪 20～40 年代这段时间里，合成含有 *d* 轨道的其他金属有机化合物的进一步尝试却没有成功，这在当时是尤其令人不解的一件事情，因为当时几乎所有的非过渡金属都能形成稳定的金属烷基化物。经历了这些失败后，人们认为过渡金属-碳之间的化学键非常弱。此后的很长一段时

间，很少有人再尝试去寻找过渡金属烷基化物。事实上，今天我们已经知道此类 M—C 键其实相当稳定（键能通常为 30～65 kcal/mol）。过渡金属烷基化物之所以不容易得到是因为几种分解反应很容易发生，之前合成失败的原因应归咎于动力学而非热力学，幸运的是通过控制体系来阻断分解途径比增加键强要容易得多。为了能够设计出稳定的过渡金属烷基化物，我们必须先学习这些分解途径并了解怎样才能阻止它们。这个有关我们思想的历史演变的例子意味着就像该领域早期的一些假设后来被证明是错误的一样，我们今天所笃信的部分观点也可能是错误的，只是我们不知道是哪部分而已。

### 3.1.2 $\beta$ 消除

$\beta$ 消除是金属烷基化物最主要的分解途径（式 3.1），它将金属烷基键转换成为一个金属氢化物与烯烃的配合物。我们将在 7.4 节详细讨论这部分内容。这里我们只需要知道这个普遍的机理类型在什么条件下可以发生。

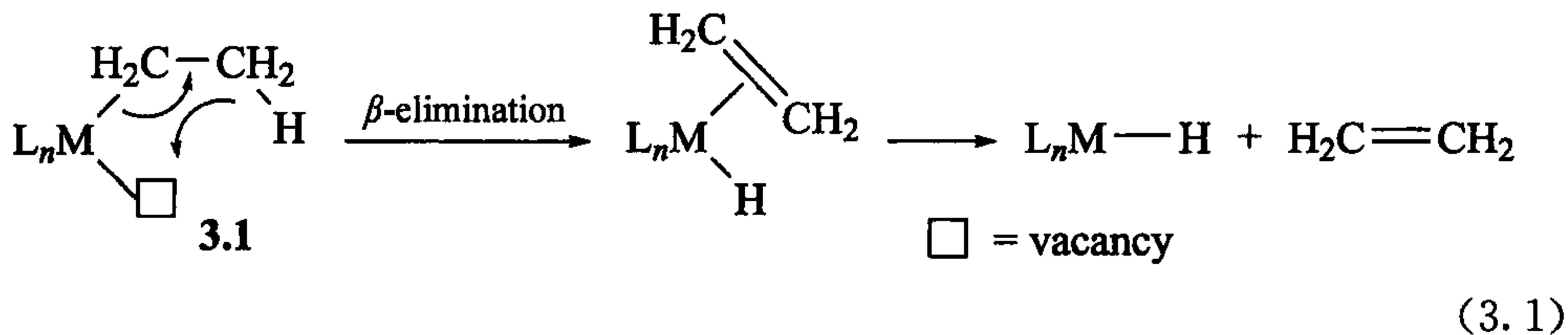
（1）金属烷基试剂的 $\beta$ 碳上有 H 取代。

（2）M—C-C—H 大致共平面，使得 $\beta$-H 可以接近 M。

（3）金属 M 有空轨道，表示为□，它与烷基呈顺式构型。

（4）$d^2$ 金属或者电子数更多的金属比 $d^0$ 或主族金属烷基化物发生 $\beta$ 消除的速率快。

条件(1)、(3)是必需的，因为该反应是将烷基的 $\beta$-H 转移至金属而生成金属氢化物。几何构象学要求烷基必须和空轨道处于金属的顺式，并且要求在配体中 M—C—C—H 共平面。$\beta$-H 消除认为是协同过程，即 C—H 键的断开和 M—C 键和 M—H 键的形成是同时发生的。




(3.1)

条件(3)中的空位点并不是简单指在金属的配位空间内要有容纳配体所需要的间隙，而是必须有空轨道来接受一对电子形成 $\beta$-C—H 键。形成的金属氢烯配合物比原料金属烷基化物多 2e，所以相对于 16e 金属烷基化物，18e 金属烷基化物更不容易发生 $\beta$-H 消除，因为前者经历一个 18e 金属氢烯中间体，而后者经历的是 20e 中间体。尽管烯烃往往会随后离去，但是如果想让反应进行得快一点，我们还必须形成稳定的金属氢烯中间体的过渡态。另外，18e 金属烷基化物已经配位饱和，没有空轨道可以提供。有些 18e 烷基金属化合物确实可以发生 $\beta$-H 消除，但是

详细的机理研究往往表明在决速步中，需要有某些配体先离去才能进一步发生β-H消除反应。

主族金属烷基化物也可以发生β-H 消除，(如式 3.2)，但往往要慢得多。

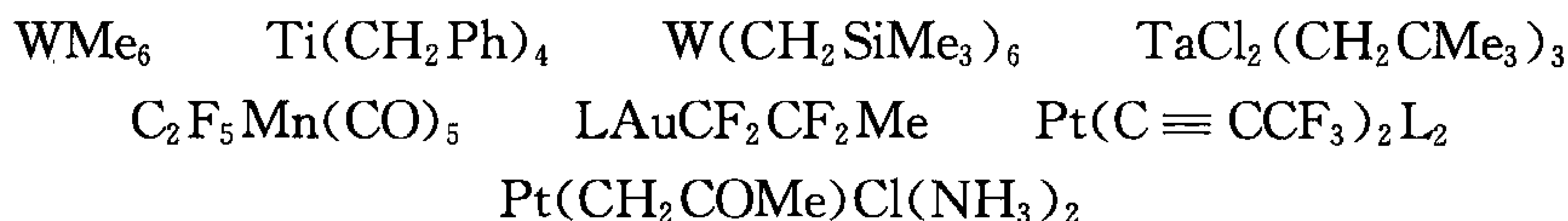


$$[(EtMeCH)_3Al]_2 \xrightarrow{\text{reflux}} [(EtMeCH)_2Al(\mu\text{-}H)]_2 + \text{butene} \qquad (3.2)$$

### 3.1.3 稳定的金属烷基化物

为了得到一个动力学稳定的金属烷基化物，我们必须阻断β-H 途径：

(1) 不含β氢的金属烷基化物：

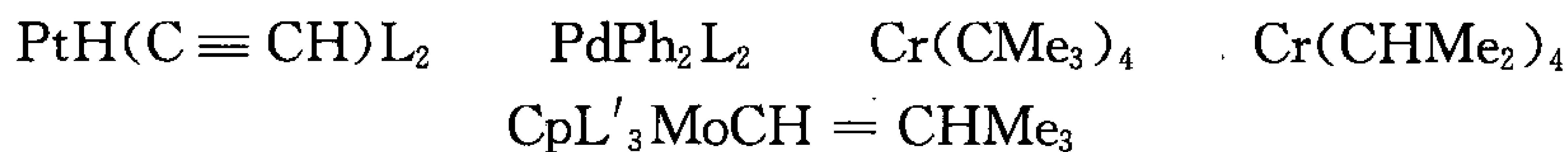


$WMe_6$　　$Ti(CH_2Ph)_4$　　$W(CH_2SiMe_3)_6$　　$TaCl_2(CH_2CMe_3)_3$

$C_2F_5Mn(CO)_5$　　$LAuCF_2CF_2Me$　　$Pt(C\equiv CCF_3)_2L_2$

$Pt(CH_2COMe)Cl(NH_3)_2$

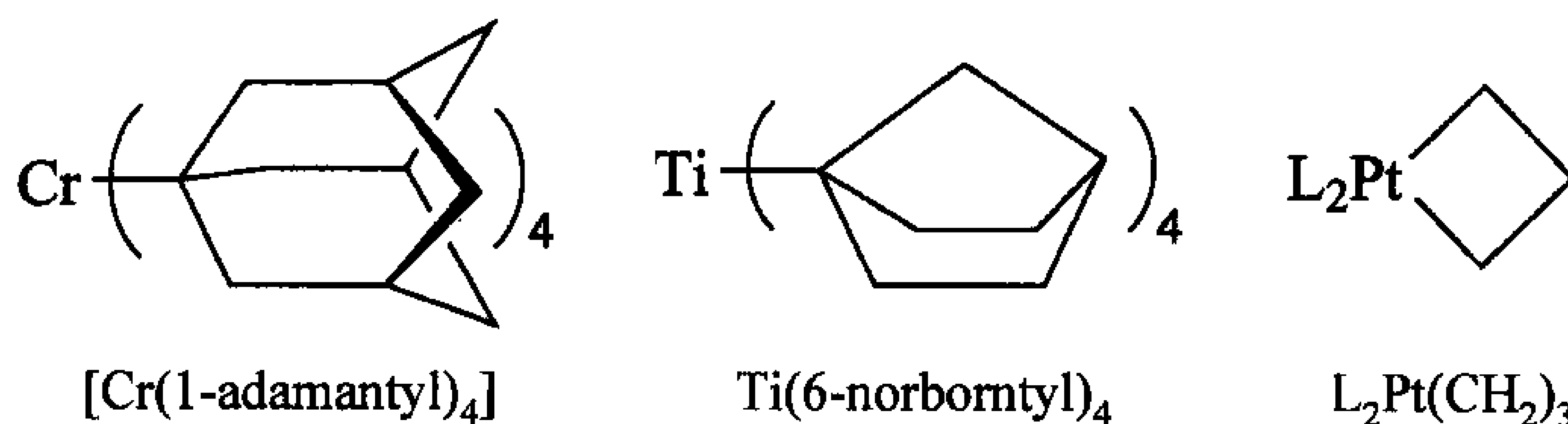
(2) 由于几何或是配体的位阻因素导致β-氢不能接近金属烷基化物的金属原子：



$PtH(C\equiv CH)L_2$　　$PdPh_2L_2$　　$Cr(CMe_3)_4$　　$Cr(CHMe_2)_4$

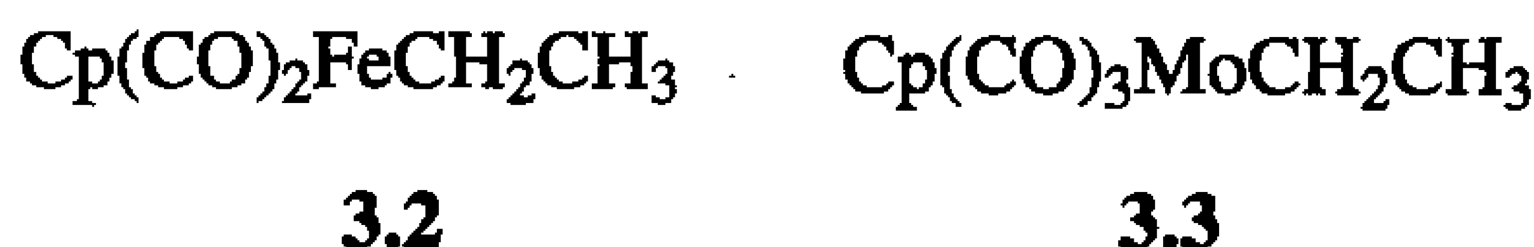
$CpL'_3MoCH=CHMe_3$

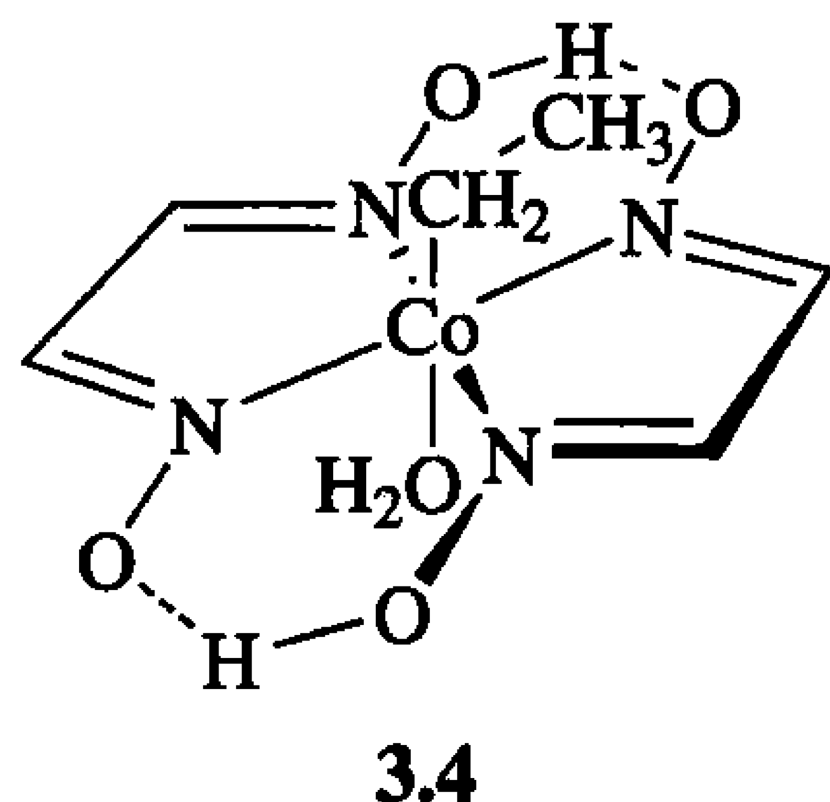
(3) M—C—C—H 不可以共平面的金属烷基化物：

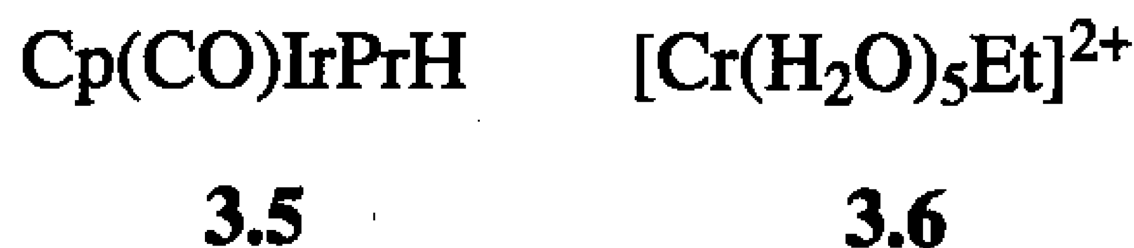



上图前两个化合物如果发生β-H 消除，将会产生不允许出现的反布雷特(anti-Bredt)规则的桥头烯烃，因为 C═C 双键将发生扭曲。

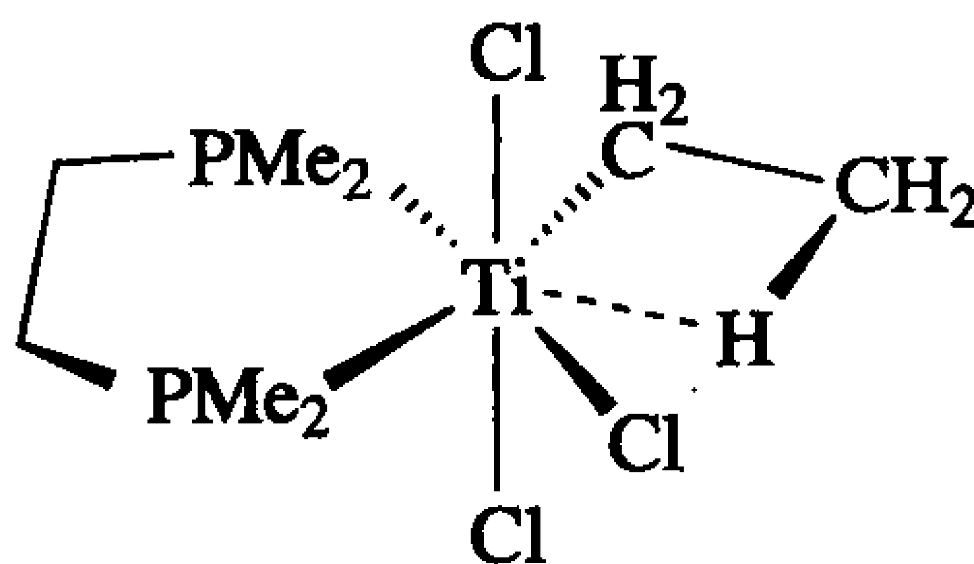
(4) 具有 18e 结构并且配体与金属结合牢固，不易离去提供空轨道。



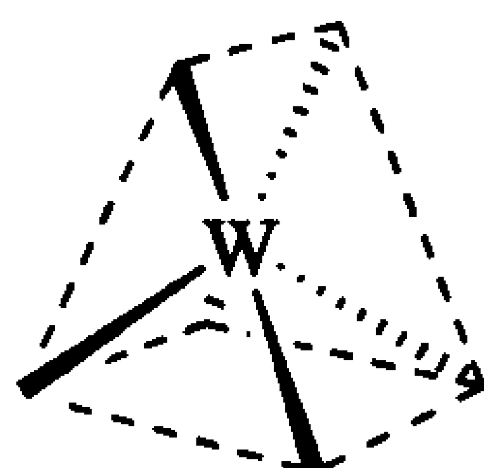



(5) 一些 $d^0$ 金属烷基化物：




**3.7**

上面部分例子需要特别说明一下：$WMe_6$ 和 $WH_6$ 一样，具有少见的三角棱柱形结构(**3.8**)[3]而不是 $ML_6$ 常见的八面体结构。Albright 和 Eisenstein[3b]曾预测，当 X 不是 $\pi$ 电子给体时，$d^0MX_6$ 可能是三角棱柱形结构。三角棱柱形结构使得金属所有的 $d$ 轨道都参与了 M—L 键的生成，不像八面体结构中仅有 $d_\sigma$ 轨道参与。三角棱柱形结构对应 $sd^5$ 杂化[3c]。甲基化合物数量庞大，小配体可形成多烷基配合物。带有吸电子基团以及大位阻基团(如—$CH_2Ph$、—$CH_2SiMe_3$)也可以形成稳定的金属烷基化物。乙烯基和苯基都含有 $\beta$-H，但是它们不易发生 $\beta$-H 消除。原因之一可能是因为 $sp^2$ 杂化 C—H 键在碳原子上呈 120°夹角，这些氢原子远离金属，不像 $sp^3$ 杂化的乙基呈 109°键角更容易发生 $\beta$-H 转移。此外，和其他负电性烷基例子一样，乙烯基和苯基形成的 M—C 键比烷基更稳定。




**3.8**

异丙基铬和叔丁基铬是特例，可能是大的位阻阻碍了 $\beta$-H 接近金属，这些化合物看似饱和结构。含非共平面 M—C-C—H 基团的例子通常指那些含有环烷基的金属烷基化物，由于环的张力的存在，M—C-C—H 所处的二面角接近 60°，与 $\beta$-H 消除所需的 0°相差很大。上文列举了那些没有空轨道(**3.2**、**3.3** 和 **3.5**)或者有空轨道但却没有处于烷基的顺式(*cis*)(**3.4**，假设水作为配体可以离去)。化合物 **3.6** 虽不是 18e 结构，但是作为 $d^3$ Cr(III)配合物是配位惰性的(见 1.4 节)。

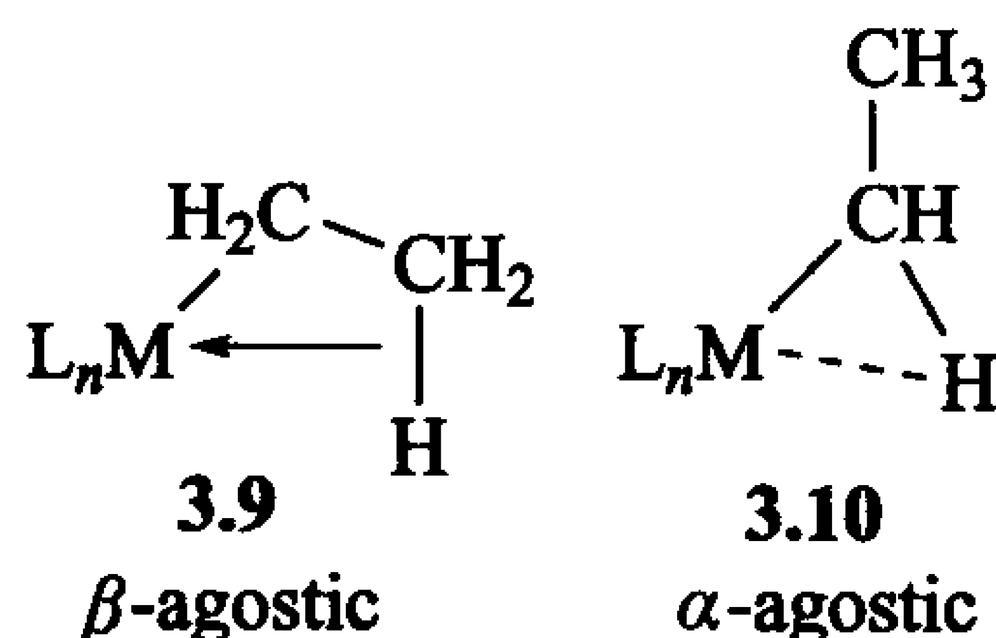
### 3.1.4　抓氢金属烷基化物

极少数化合物，它们看似满足大部分有利于 $\beta$-H 消除条件但还是不发生 $\beta$-H 消除。这其中部分化合物(如 **3.7**)的 $\beta$-C—H 已经和金属以某种方式结合，这种结合显示烷基已经开始接近 $\beta$-H 消除的过渡态，但反应却停留在此步。这类抓氢的金属烷基化物可以由 X 射线或中子晶体结构以及核磁氢谱中键合氢向高场的迁

移得到证明。在抓氢体系中，核磁谱 $J(C,H)$ 和红外谱中 $\nu(CH)$ 的降低是抓氢作用中 C—H 键级降低的特征表现[4]。化合物 **3.7** 之所以不能发生 β-H 消除是因为 $d^0$ Ti 没有电子反馈回到 C—H 键的 $\sigma^*$ 轨道，因此不能通过断裂 C—H 键来完成 β-H消除，这和氧化加成很类似(式 1.5)。过渡金属与烷基 C—H 键的抓氢键合为稳定配位不饱和金属烷基化物提供了一种方法，且无论是在实验(图 12.4)还是在理论工作中，抓氢作用都经常出现在烯烃插入反应/β-H 消除等反应的过渡态中[5]。

先前提及 β-H 消除金属需要有一个 2e 空轨道(空 $d$ 轨道)，现在我们知道还需要一对可用的电子(一个充满的 $d$ 轨道)来断开 C—H 键。这些前提与那些结合软配体如 CO 所需要的条件相类似。两个过程都需要金属具有 σ 酸性和 π 碱性，后者需要 π 电子反馈键使得 CO 的键级降低。在金属烷基化物的 β-C—H 键中，π 电子反馈键可以将 C—H 键级降至 0，接着发生 M—H 键的裂解生成金属氢烯配合物。或者，如该金属是个好的 σ 酸，而不是一个好的 π 碱，那么所生成抓氢的金属烷基化物，C—H 键只是被削弱，但不能完全断开。许多典型的金属有机化学反应都需要金属具备 σ 酸性和 π 碱性双重性，这就是为什么具备部分充满电子 $d$ 轨道的过渡金属很容易发生此类反应的原因。

理论研究表明[6]，存在 β 抓氢作用的金属烷基化物 **3.9** 中，σ 配合使得 C—H 键的电子给予金属。而在具有 α 抓氢作用的金属烷基化物 **3.10** 中，这个作用就很弱，特别是对于前过渡金属才容易形成 α 抓氢作用的金属烷基化物，而烷基通过旋转使其与整个 $L_nM$ 片段的相互作用最大化。因此，当一个烷基的 C—H 键更加接近金属发生扭曲变形，不再是四面体碳的标准结构时，我们就可以定义其为存在抓氢键作用的烷基，不需要指明其相伴有 σ 配合作用。



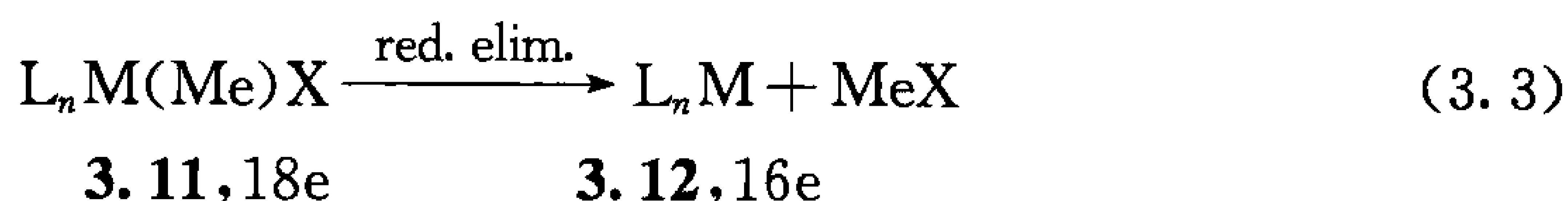

### 3.1.5　卤素消除

β 卤消除也能发生。钛等前过渡金属以及镧系金属和锕系金属，都不倾向生成稳定的氟烷基化物，因为 M—F 键很强，可以促进 β 卤消除。后过渡金属形成相对较弱的 M—F 键，的确可以生成稳定的氟代烷基化物。不仅是这些配体没有 β 氢，而且其 M—C 键非常稳定，对于其他金属烷基 $MCH_2X$ 也一样，X 代表任何电负性基团。$CF_3$ 和 $PF_3$ 类似，它也可以通过 C—F 键 $\sigma^*$ 轨道作为一个 π 电子受体

(见4.2节)，使具有$\pi$碱性的后过渡金属的M—C键更稳定。$C_6F_5$基团与后过渡金属能形成稳定的金属芳基化合物，这里芳基$\pi^*$轨道作为电子受体。

### 3.1.6　还原消除

还原消除是金属烷基化物中也很常见的分解途径(“还原消除”见式3.3)[7]。这个过程导致化合物**3.11**失去两个电子，金属的形式氧化态降低2个单位(**3.12**)，这就是我们为什么称该反应为还原反应的原因(第6章)。原则上来说，对于所有金属烷基化物，包括$d^0$或18e型化合物在内，都存在一个稳定的氧化态，这个氧化态相对于反应底物，金属烷基化物的氧化态被还原了2个单位或者更多。实际上，在很多情况下还原消除是观察不到的，例如，若化合物**3.11**中的X是一个卤素，就观察不到还原消除。原因是对于卤化物而言，式3.3的反应平衡点有利于往**3.11**一侧；换句话说，**3.11**在热力学上通常更稳定。但是也有一些还原消除卤代烷基的例子。



$$L_nM(Me)X \xrightarrow{\text{red. elim.}} L_nM + MeX \quad (3.3)$$

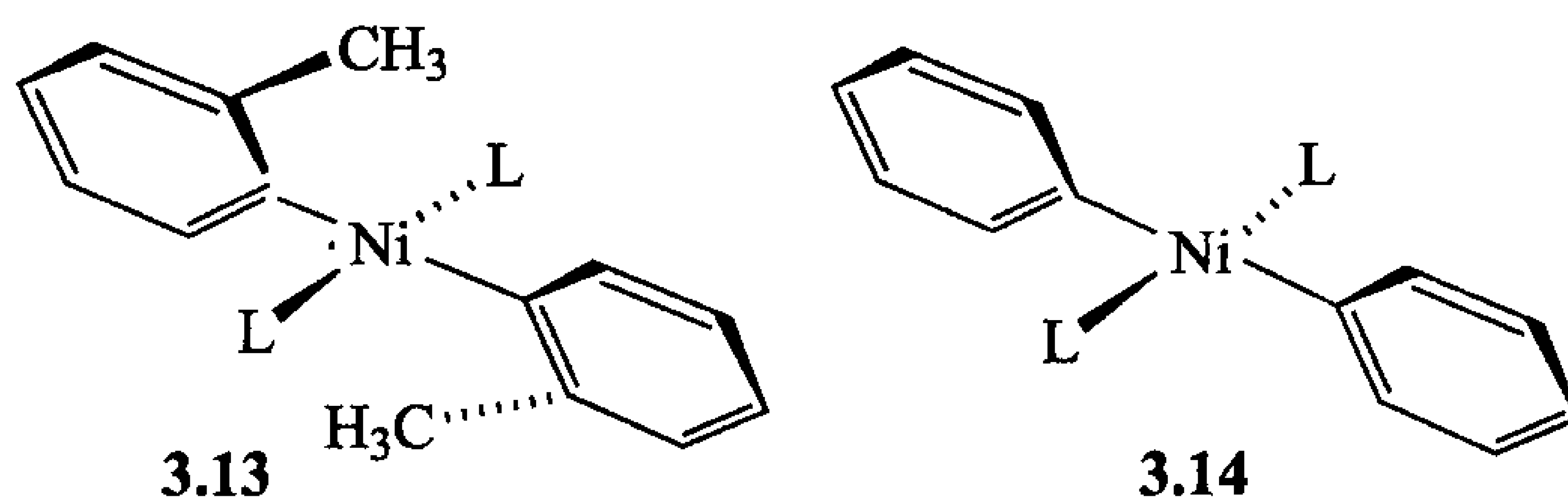
**3.11**，18e　　　　**3.12**，16e

此外，如果X=H，反应无论是动力学还是热力学都有利于向右进行，因此可分离的金属氢化物例子非常稀少；当X=$CH_3$时，从热力学角度来看，反应还是有利于还原消除的，但从动力学角度来看，反应要慢得多。通常情况下，当包含有氢原子的反应比含有其他原子的反应要快得多。这是因为，H除了成键电子外不含有其他电子，而且成键电子在1$s$轨道上，过渡态时可以在任何角度成键或者断键。而$sp^3$轨道的$CH_3$片段在空间上有方向性，因此在过渡态时其轨道重叠性往往更差些。

### 3.1.7　大取代基带来的动力学稳定性

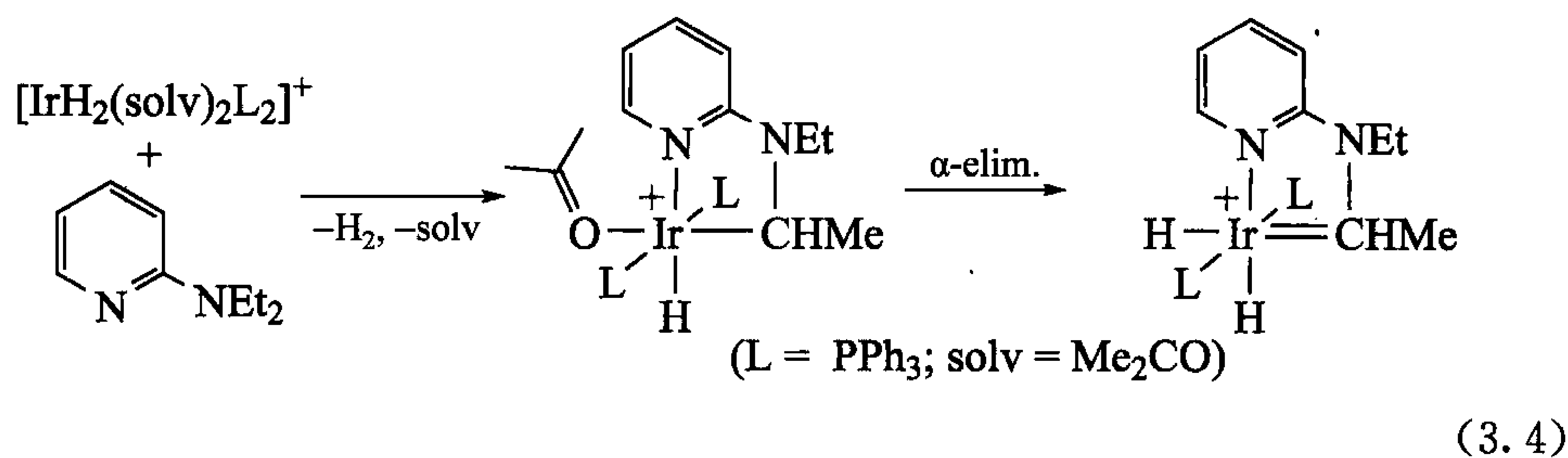
使用大体积配体为稳定有机金属配合物提供了一种普遍的策略。尤其对16e型金属烷基化物，烷基的协同式分解途径也是重要的，如通过与溶剂或另一个配合物反应。这种分解方式常可以通过采用大体积共配体来抑制。例如，平面方形Ni(II)烷基配合物其与平面垂直的$z$轴方向易遭受进攻。在邻甲苯配合物**3.13**中，来自$z$轴方向的进攻就被阻止了，它比类似的二苯基配合物**3.14**更加稳定。这种位阻因素使得大体积烷基，如新戊基($CH_2CMe_3$)或者三甲基硅甲基($CH_2SiMe_3$)，被广泛应用于有机金属化学中。

在上述$\beta$-H消除不能发生的情况下，有时会发生$\alpha$-H消除，这样就形成了含有M=C的卡宾化合物，配合物Ti($CH_2$$t$-Bu)$_4$热分解的第一步就是$\alpha$消除得到Ti(=CH$t$-Bu)($CH_2$$t$-Bu)$_2$。类似地，在尝试合成Ta($CH_2$$t$-Bu)$_5$时结果得到的却

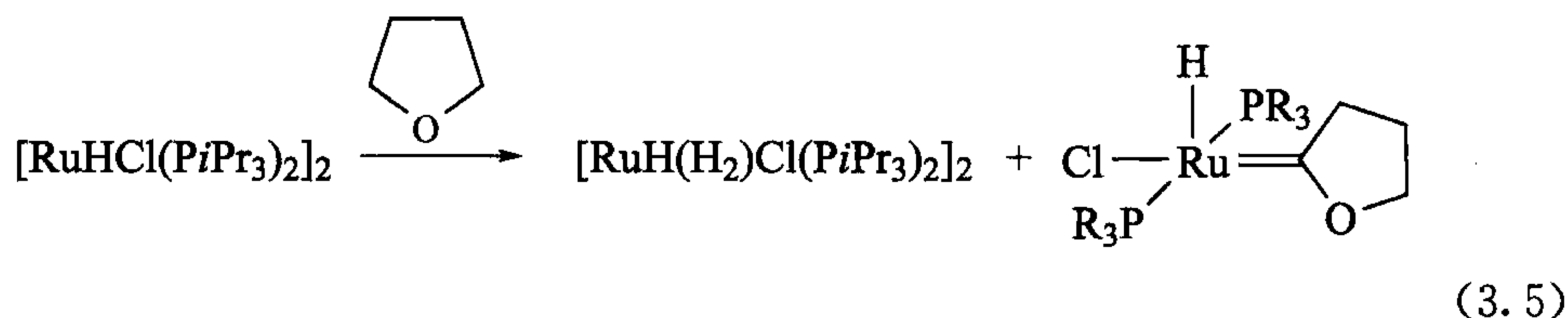



是卡宾配合物 $t$-BuCH＝Ta($CH_2$$t$-Bu$)_3$。有关卡宾以及 $\alpha$ 消除的内容将分别在 11.1 节和 7.4 节中具体讨论。

杂原子如 N 或 O 可以活化其相邻的 C—H 键，使得同一碳原子能发生两次 C—H 键断裂[8,9]。如式 3.4，当 R＝H 时，第一次断裂氧化加成和第二次断裂 $\alpha$-H 消除都可以被分别观测到。即使是该化合物的类似物 $ArNEt_2$(R＝$CH_3$)，在第二步时存在 $\alpha$-H 消除和 $\beta$-H 消除两种反应可能时，反应主要还是发生 $\alpha$-H 消除。在式 3.5 中，反应仍然生成金属卡宾，但是反应所产生的氢被另外一半 Ru(II)配合物捕获形成了二氢化物。




(3.4)




(3.5)

吸电子基团 X 可以增加 $L_nM$—$CH_2X$ 中 M—C 键的稳定性，这是通过提高向 C—X 键 $\sigma^*$ 轨道的电子反馈作用实现的，这种反馈作用将在第 4 章中讨论(图 4.3)，而 X 向 C 的 $p_\pi$ 电子馈赠进一步稳定了卡宾。

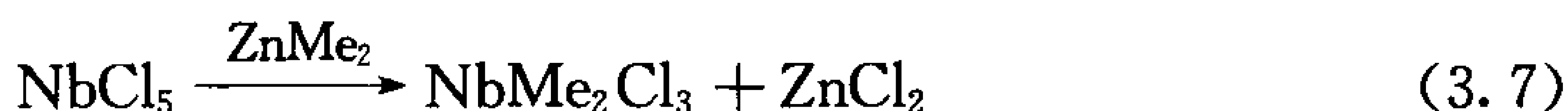
### 3.1.8　金属烷基化物的制备

制备金属烷基化物的主要方法包括：①$R^-$ 试剂；②$R^+$ 试剂；③氧化加成；④插入。典型实例见式 3.6～3.15。

(1) 由 $R^-$ 试剂制备(通过对金属的亲核进攻实现)：

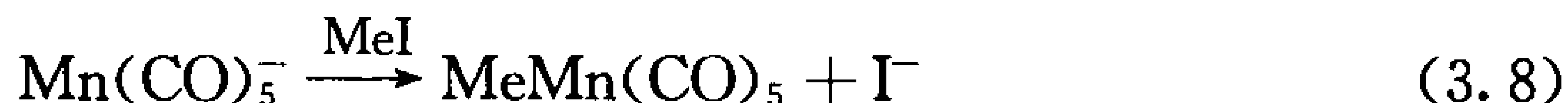


$$WCl_6 \xrightarrow{LiMe} WMe_6 + LiCl \qquad (3.6)$$

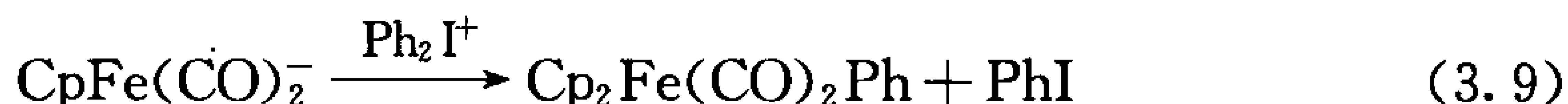


$$NbCl_5 \xrightarrow{ZnMe_2} NbMe_2Cl_3 + ZnCl_2 \quad (3.7)$$

(2) 由 $R^+$ 试剂制备(通过对金属的亲电进攻实现)：



$$Mn(CO)_5^- \xrightarrow{MeI} MeMn(CO)_5 + I^- \quad (3.8)$$



$$CpFe(CO)_2^- \xrightarrow{Ph_2I^+} Cp_2Fe(CO)_2Ph + PhI \quad (3.9)$$



$$[Mn(CO)_5]^- \xrightarrow{CF_3COCl} CF_3COMn(CO)_5 \xrightarrow{-CO} CF_3Mn(CO)_5 \quad (3.10)$$

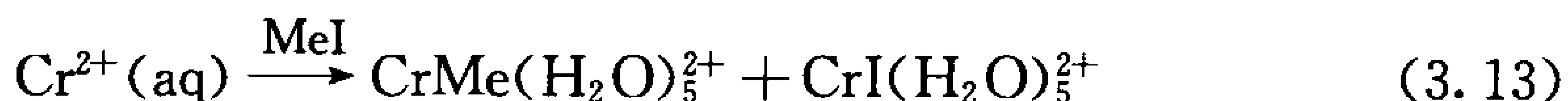
(3) 通过氧化加成制备($L=PPh_3$)：



$$IrCl(CO)L_2 \xrightarrow{MeI} MeIrICl(CO)L_2 \quad (3.11)$$



$$PtL_4 \xrightarrow{MeI} MePtIL_2 \quad (3.12)$$



$$Cr^{2+}(aq) \xrightarrow{MeI} CrMe(H_2O)_5^{2+} + CrI(H_2O)_5^{2+} \quad (3.13)$$

(4) 通过插入反应制备：



$$PtHCl(PEt_3)_2 + C_2H_4 \longrightarrow PtEtCl(PEt_3)_2 \quad (3.14)$$



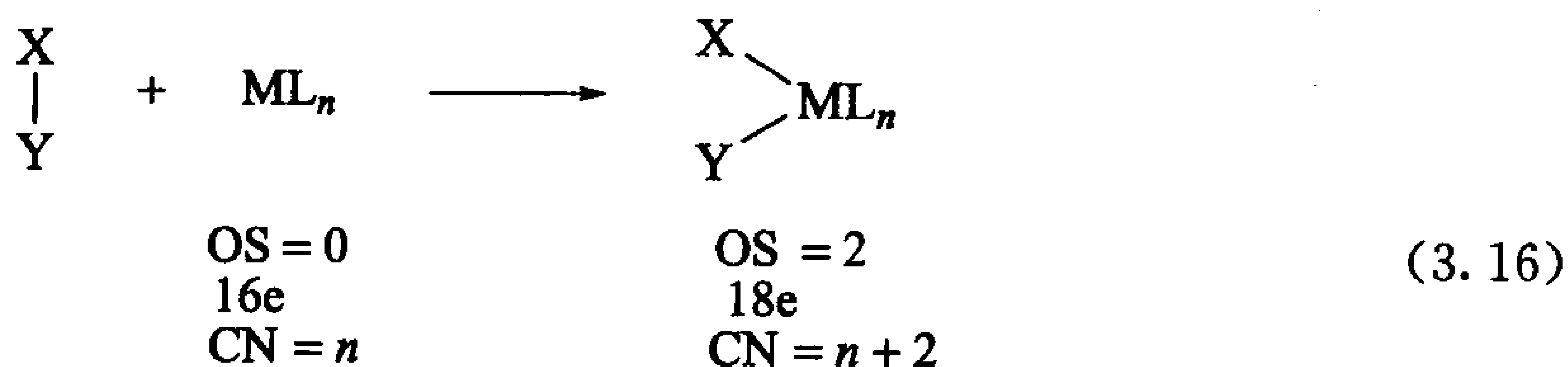
$$Cp(CO)_3MoH \xrightarrow{CH_2N_2} Cp(CO)_3MoCH_3 \quad (3.15)$$

格氏试剂或者有机锂试剂往往可以与金属卤化物或者阳离子型金属化合物反应，即通过烷基负离子对金属阳离子的亲核进攻得到金属烷基化物。或者如实例 2 那样，一个有效的亲核性金属也可以通过亲电进攻得到金属烷基化物。这两种途径在有机化学中与碳原子或氮原子成键的反应相类似(如 MeLi 和 $Me_2CO_3$ 或是 $NMe_3$ 和 MeI 的反应)。

烷基从一种金属如 Zn、Mg 或 Li 转移到另一种金属如过渡金属的过程称为转金属。在式 3.10 中，我们就利用酰基配合物促使 CO 离去(见 7.1 节)。这种情况是非常方便有效的，因为能够提供 $CF_3^+$ 的试剂很少，如 $CF_3I$ 中 $CF_3$ 是 $\delta^-$ 的，而 I 则是 $\delta^+$ 的。

### 3.1.9　氧化加成[5]

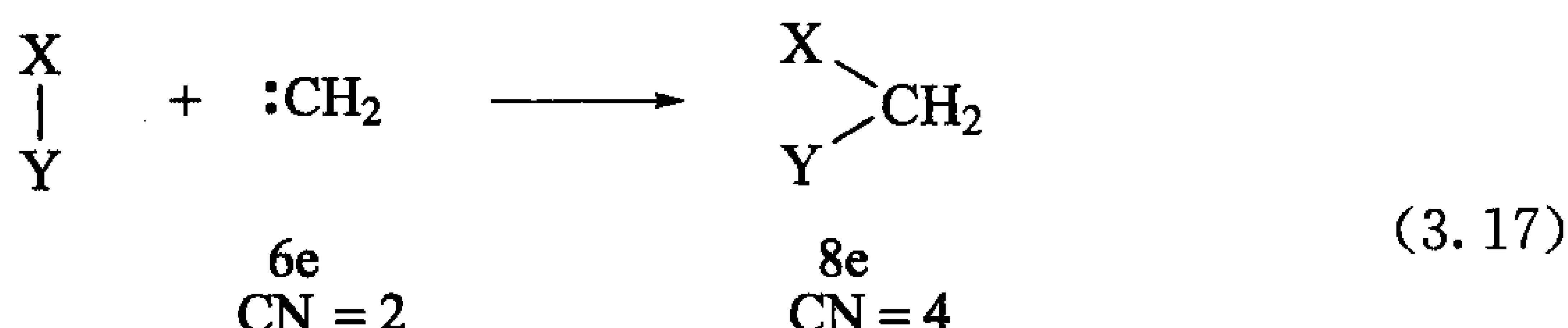
在讨论制备金属烷基化物的第 3 种方法时，我们遇到非常重要的氧化加成反应(第 6 章)。氧化加成这一概念就是当用 $L_nM$ 插入到 X—Y 键时引起 X—Y 键发生断裂的过程。X 和 Y 可以是一大类基团中的任何一个，式 3.16 列出了部分基团。



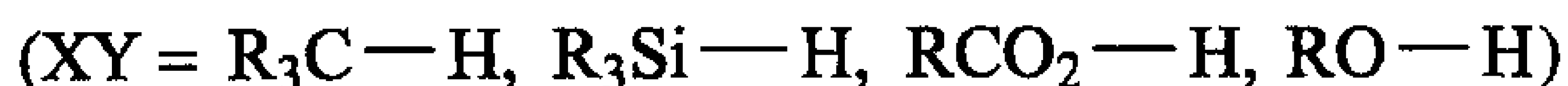

(3.16)

($XY = H_2$, $R_3C—H$, Cl—H, RCO—Cl, Cl—Cl, Me—I, $R_3Si—H$)

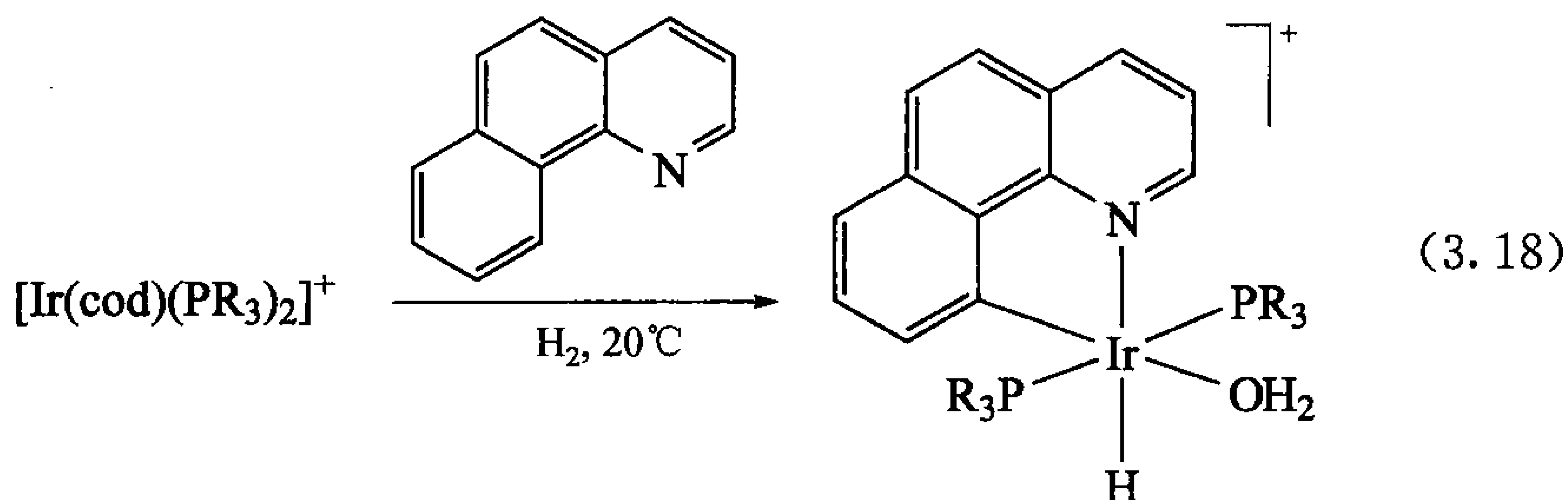
氧化加成与有机卡宾如$CH_2$插入到C—H键、Si—H键或者O—H键相类似（式3.17）。在氧化加成反应中，金属氧化态、配位数、电子数量均增加了2个单位。这就意味着对于氧化态为$n$价的金属片段，只有其同时具有一个稳定的氧化态($n$+2)，能忍受配位数增加2，并且还可以接受2个电子时，才能发生氧化加成反应。最后一个条件要求金属配合物具有16e或更少电子的结构。一些18e结构金属配合物仍能发生氧化加成反应，但前提是必须至少先失去一个2e配体（如$PPh_3$或Cl）。从3.1节中我们可以看出，氧化加成是还原消除的逆反应。




(3.17)




氧化加成反应的一个特例就是环金属化，其中配体的一个C—H键氧化加成到金属上形成一个环，由于环的形成，反应可以是高度选择性的，如式3.18所示，当环金属化发生时，在苯并喹啉中9个不同的C—H键中，只有其中一个发生断裂。



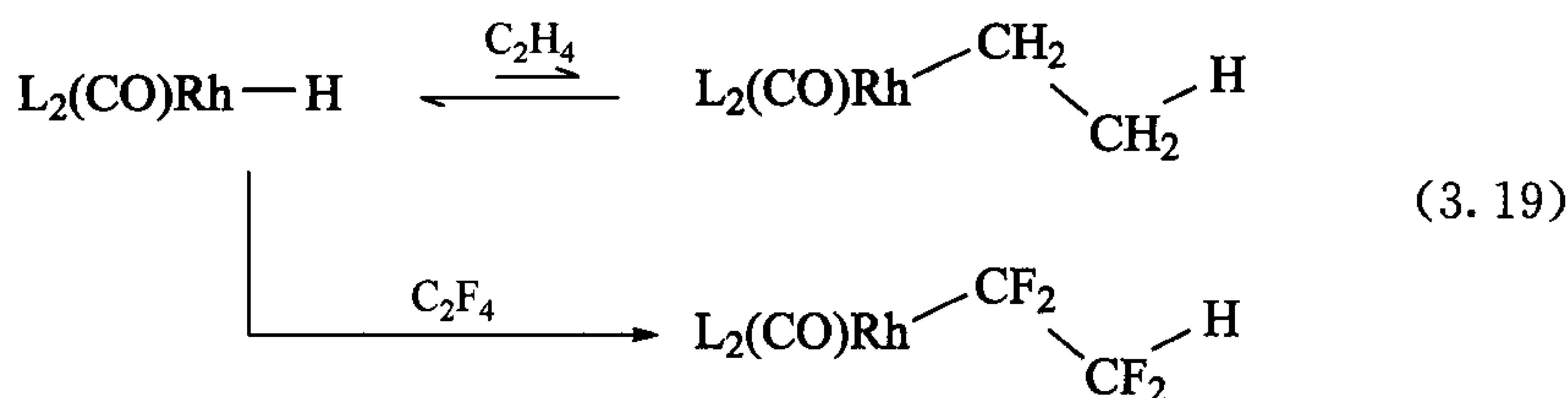

(3.18)

氧化加成反应第三个例子（式3.13）是一个双核变体，它适用于那些在氧化加成反应中其氧化态、配位数以及电子数只倾向于改变一个单位的金属（通常是第一过渡系金属）。

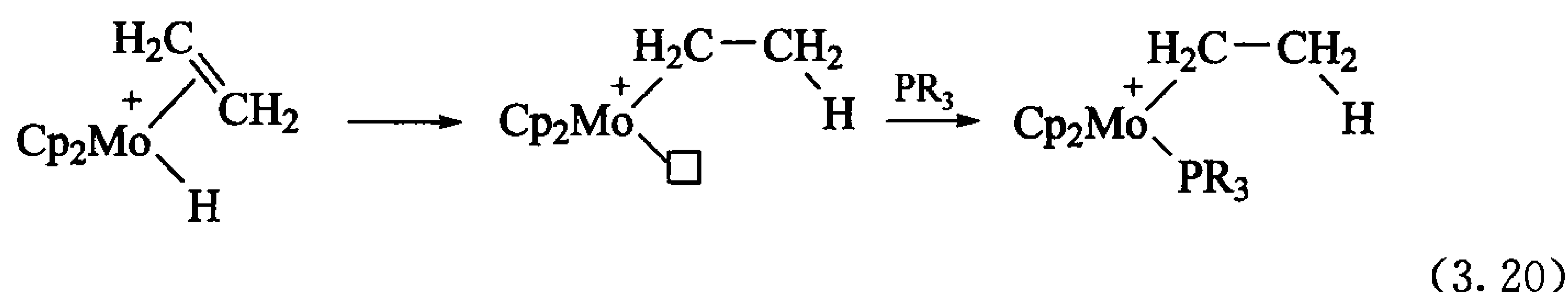
### 3.1.10　插入反应

制备金属烷基化物的第四种方法是插入反应（将在第7章详细学习），它是非常重要一类反应，因为可以从烯烃和金属氢化物反应制得金属烷基化物。在第9章我们将详细介绍这一导致系列烯烃催化反应的过程，如与$H_2$发生氢化反应生成烷烃，与$H_2$和CO发生氢甲酰化反应生成醛，与HCN发生氢腈化反应生成腈类化合物。这些催化反应在金属有机化学的应用中最重要。烯烃插入是$\beta$-H消除的逆反应（见3.1节）。因为我们早先认为含有$\beta$-H的金属烷基化物从动力学角

度看是不稳定的，那么看似与我们利用插入反应来制备此类金属烷基化物是相互矛盾的。实际上，我们通常发现这种插入反应得到的只是浓度很稀的金属烷基化物。但如果生成的金属烷基化物能通过某种方法快速猝灭，那么这个浓度是足以使催化反应顺利进行。如在催化氢化反应中，生成的金属烷基化物被另一氢化物种猝灭而发生还原消除反应生成烷烃化合物。另外，如果是氟代烯烃，那么插入的产物是热力学上非常稳定的氟代烷烃金属化合物。对比式 3.19 中 $C_2H_4$ 的可逆插入和 $C_2F_4$ 的不可逆插入产物。正如 3.1 节中所讨论过的，其原因是后者的 M—C 键非常强。



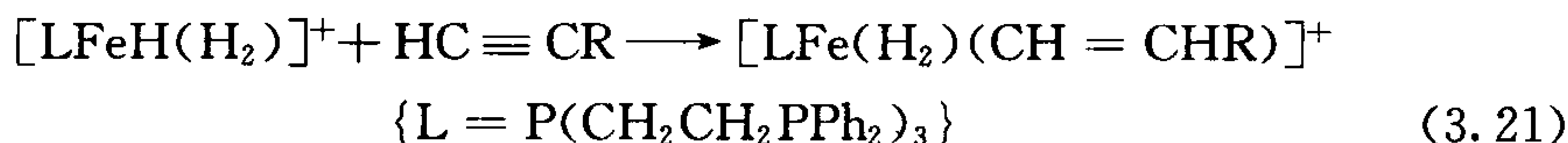

插入反应生成金属烷基化物的另外一种猝灭方法是加入另一分子配体来填充金属烷基化物用于 $\beta$-H 消除的空轨道。




(3.20)

尽管氧化加成可以看成是 $L_nM$ 插入到 X—Y，但在金属有机化学里"插入"这个名词特指一种配体插入到 M—X 键中（见 7.1～7.3 节）。

生成金属烷基化物的另一途径是通过对金属烯基化合物的亲核进攻，这部分内容将在第 5 章中讨论。该方法在从金属炔配合物出发合成金属烯基化合物的反应中用途更大；金属烯基化合物也可以通过炔烃插入到 M—H 键获得



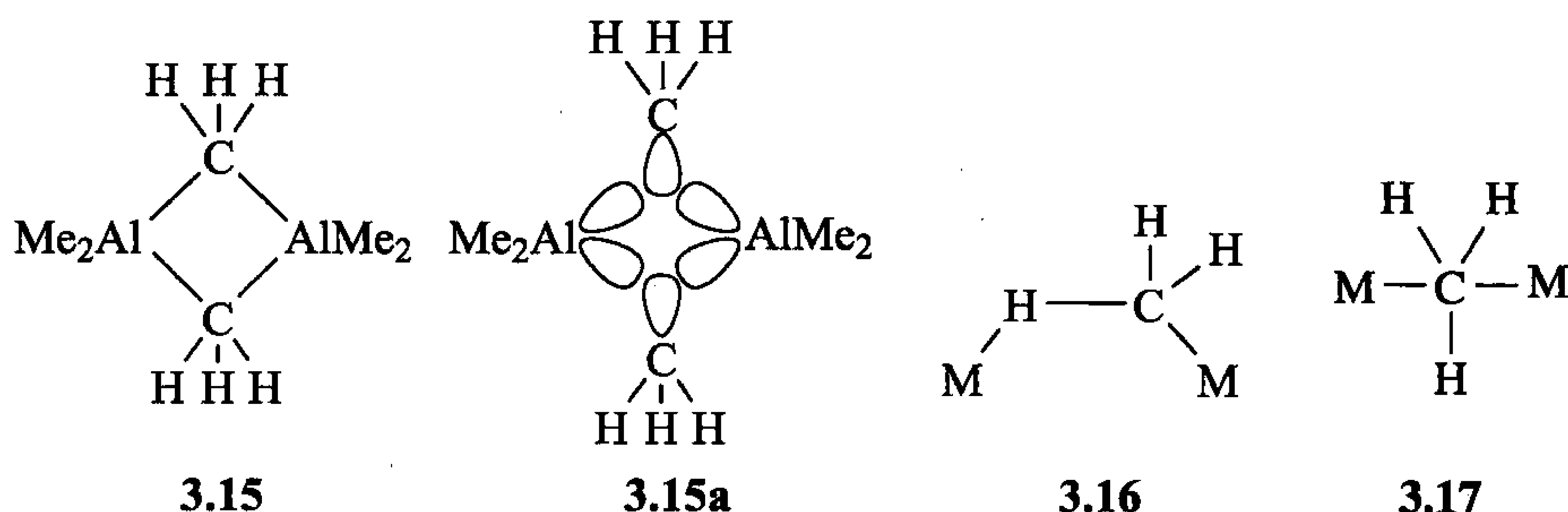
$$[LFeH(H_2)]^+ + HC\equiv CR \longrightarrow [LFe(H_2)(CH=CHR)]^+$$

$$\{L = P(CH_2CH_2PPh_2)_3\} \qquad (3.21)$$

### 3.1.11　桥烷基金属化合物及相关配体

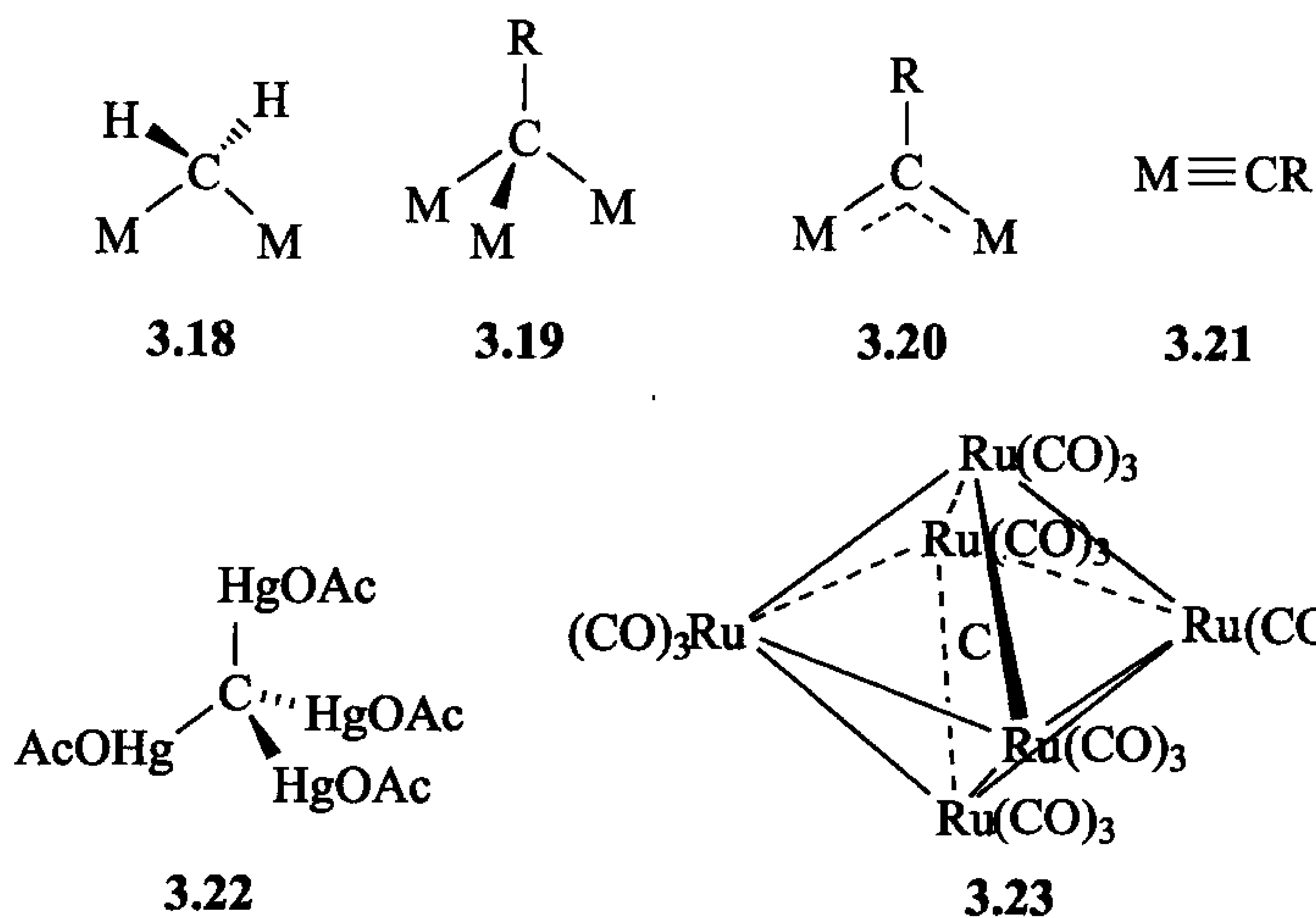
甲基金属化合物一般指末端甲基金属化合物（如 M—Me），有时甲基能以三种方式桥联两个金属。主族金属，如 $Al_2Me_6$（**3.15**）中的甲基含有正常的 C—H 键，但是碳原子的第四个 $sp^3$ 轨道被两个金属共用而形成两电子三中心结构（**3.15a**）。具有电子反馈能力的过渡金属（$d^2$～$d^{10}$）甲基化合物中，甲基往往作为一个末端配体进行配位，对于一种金属它通过 C—H 键以 $\sigma$ 形式键合（式 1.5），而对于另一个

金属它通过甲基氢与之键合(**3.16**)。对于 $d^0$ 金属，一个平面甲基在其平面两侧各连有一个金属(**3.17**)。




**3.15**　**3.15a**　**3.16**　**3.17**

二价 $CH_2$ 既可以与两种金属分别形成一般的 M—C 键(**3.18**)，也可以作为末端卡宾配体与一个金属成键(如 $M=CH_2$)。末端卡宾化学的应用尤其广泛，地位很重要，我们将在第 11 章讨论。三价 CH 可以桥联 3 个(**3.19**)或者 2 个金属(**3.20**)，或者作为端基卡拜配体(**3.21**)。四价碳可以桥联 4 个独立的金属(**3.22**)，或者更常见的是在金属簇合物作为间隙原子(如 **3.23**，见第 13 章)，最多可以键合 6 个金属原子。

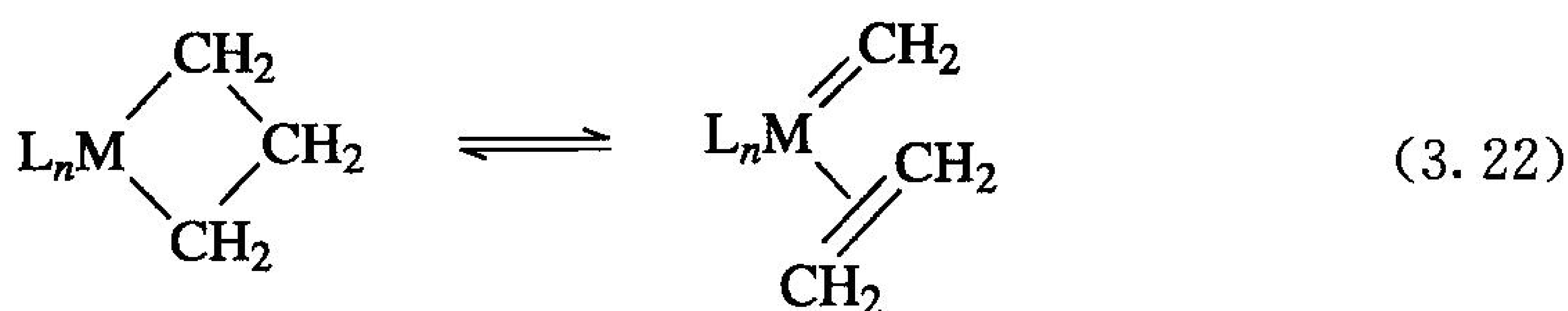



**3.18**　**3.19**　**3.20**　**3.21**

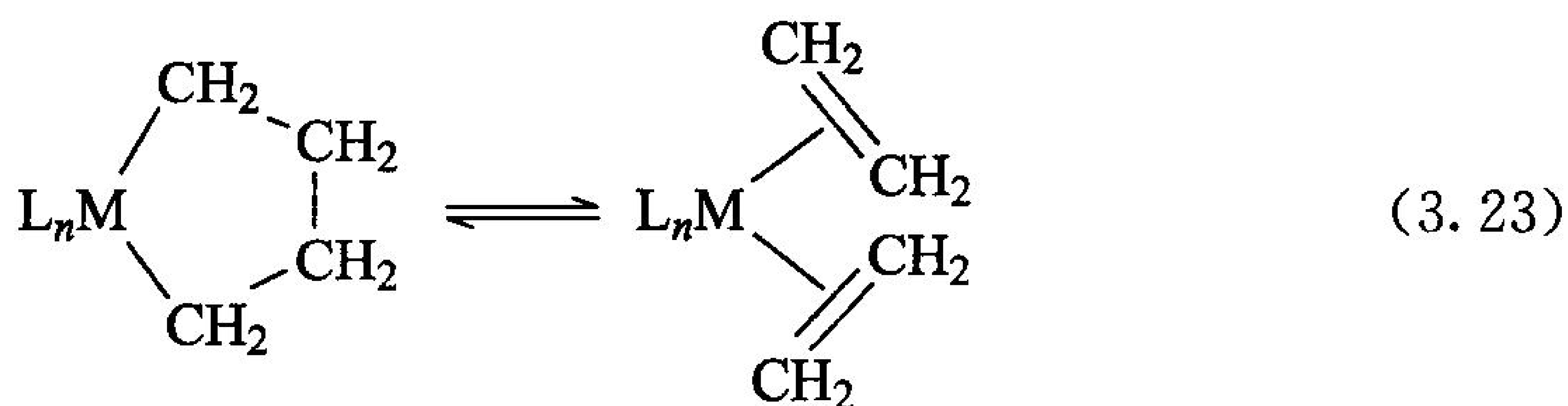
**3.22**　**3.23**

### 3.1.12　金属环化物

环状金属烷基化物 $L_nM(CH_2)_n$ 又称金属环化物(metallacycles)，它与两个重要的可逆反应有关。在式 3.22 中，$n=3$ 的金属环化物(金属环丁烷)，发生重排得到一个烯烃和一个卡宾。在式 3.23 中，$n=4$ 的金属环化物(金属环戊烷)，发生重排得到两分子烯烃。我们将分别在 11.3 节和 6.7 节中对这两类重要反应进行讨论。

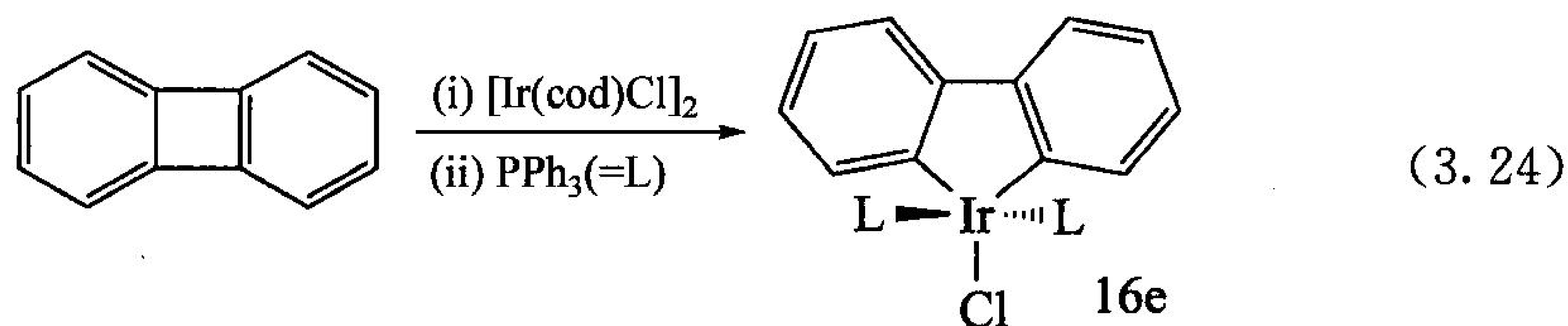


(3.22)



(3.23)

在上面两个反应中，都有一个从 2e 配体转换为 4e 配体的过程，因此需要一个 16e 金属片段来促进这个重排反应。在两种情况下，所有的 $\beta$-C—H 都远离金属，所以不会发生 $\beta$-H 消除，但是 $\beta$-C—C 都接近金属。上述两个反应与 $\beta$-H 消除相似，只是发生反应的是 C—C 键而非 C—H 键。式 3.24 中，C—C 键的氧化加成得到了金属环状物，这是连邻亚苯（或偶苯）的四元环张力的缘故[9]。而形成的产物不再发生式 3.23 中的 C—C 键断裂，因为会生成不稳定的苯炔。



(3.24)

式 3.24 中的产物没有任何特征性的谱图信号，因此其 $d^6$ 16e 结构只有通过 X 射线晶体衍射来确认（图 3.2），从中我们也可以看到 $IrC_2Cl$ 片断的扭曲重排[10]。

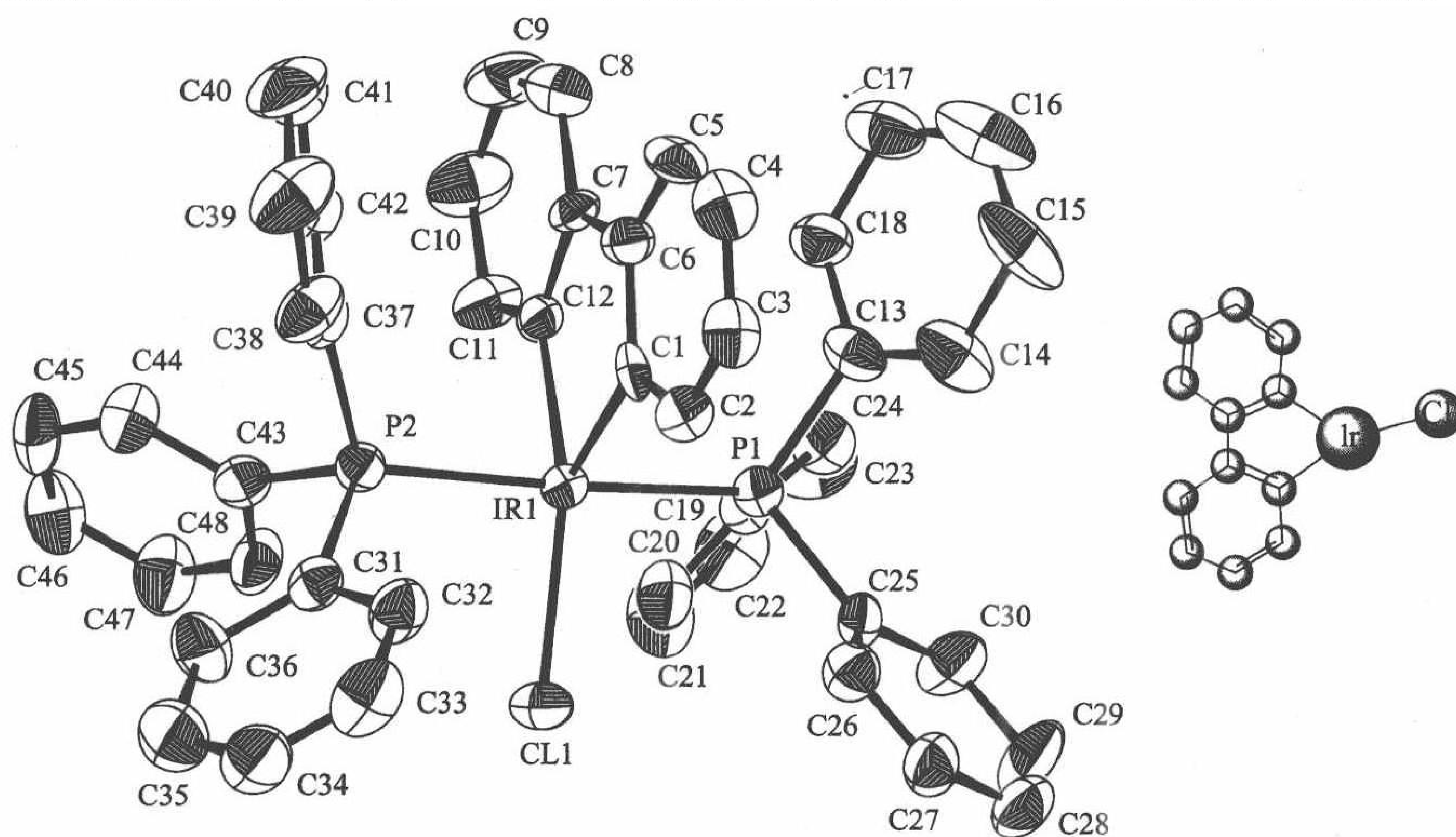
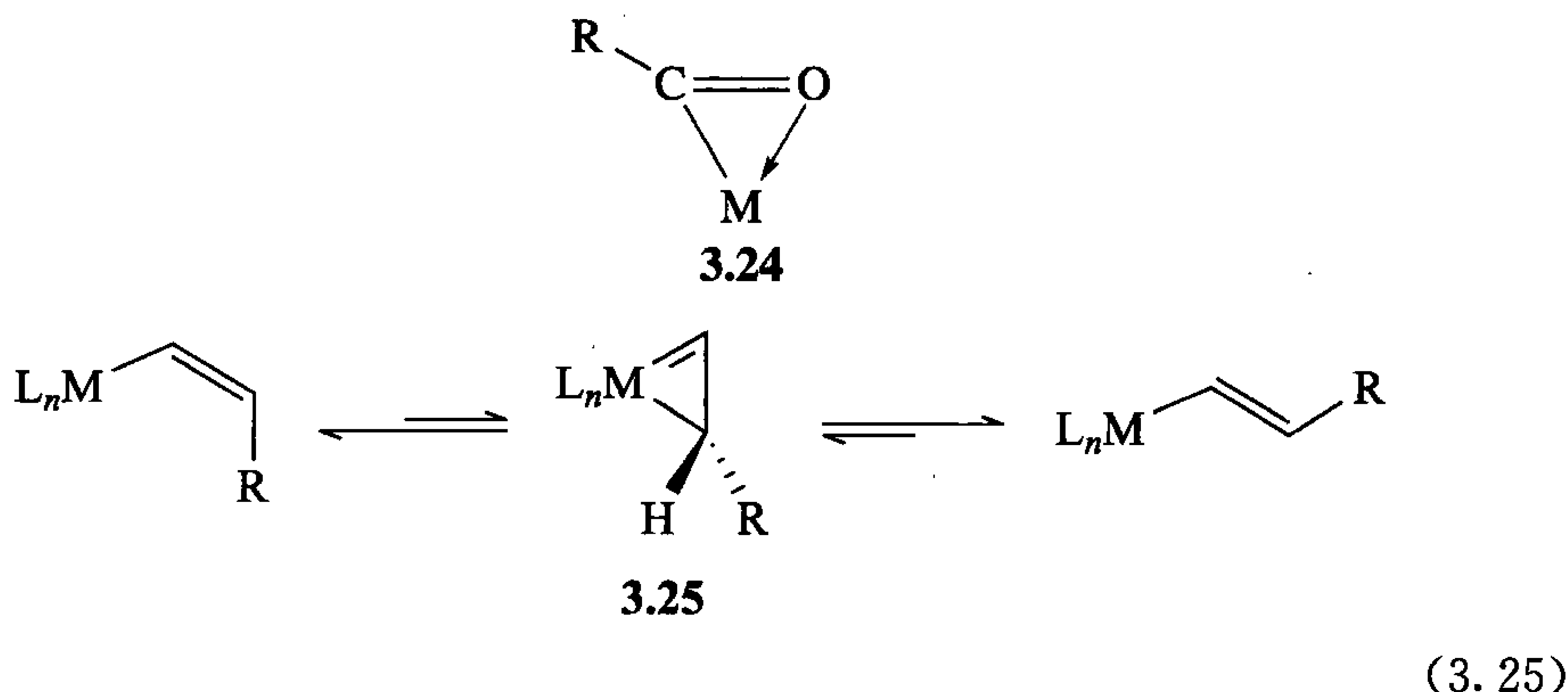


图 3.2　式 3.24 中产物的 X 射线晶体学结果。为了清楚删去氢原子。
图中显示异常的扭曲（经许可复制自参考文献[10]）

### 3.1.13 $\eta^1$ 和 $\eta^2$-酰基或烯基金属配合物

酰基和乙烯基有两种键合方式，多数情况下，它们是存在于 $L_nM—CR(=X)$ ($X=CH_2$或 O)结构中的 1e 单齿配体。两者都含有 C=X π 键，如果金属含有一个 2e 空轨道，它们可以形成 3e $\eta^2$-酰基(**3.24**)或 3e $\eta^2$-乙烯基(**3.25**)结构。从式 3.25 我们可以看出，$\eta^1$-乙烯基的顺式和反式是怎样通过 $\eta^2$形式互相转换的[11]。




(3.25)

## 3.2 相关的 σ 键合配体

### 3.2.1 第 14 族元素

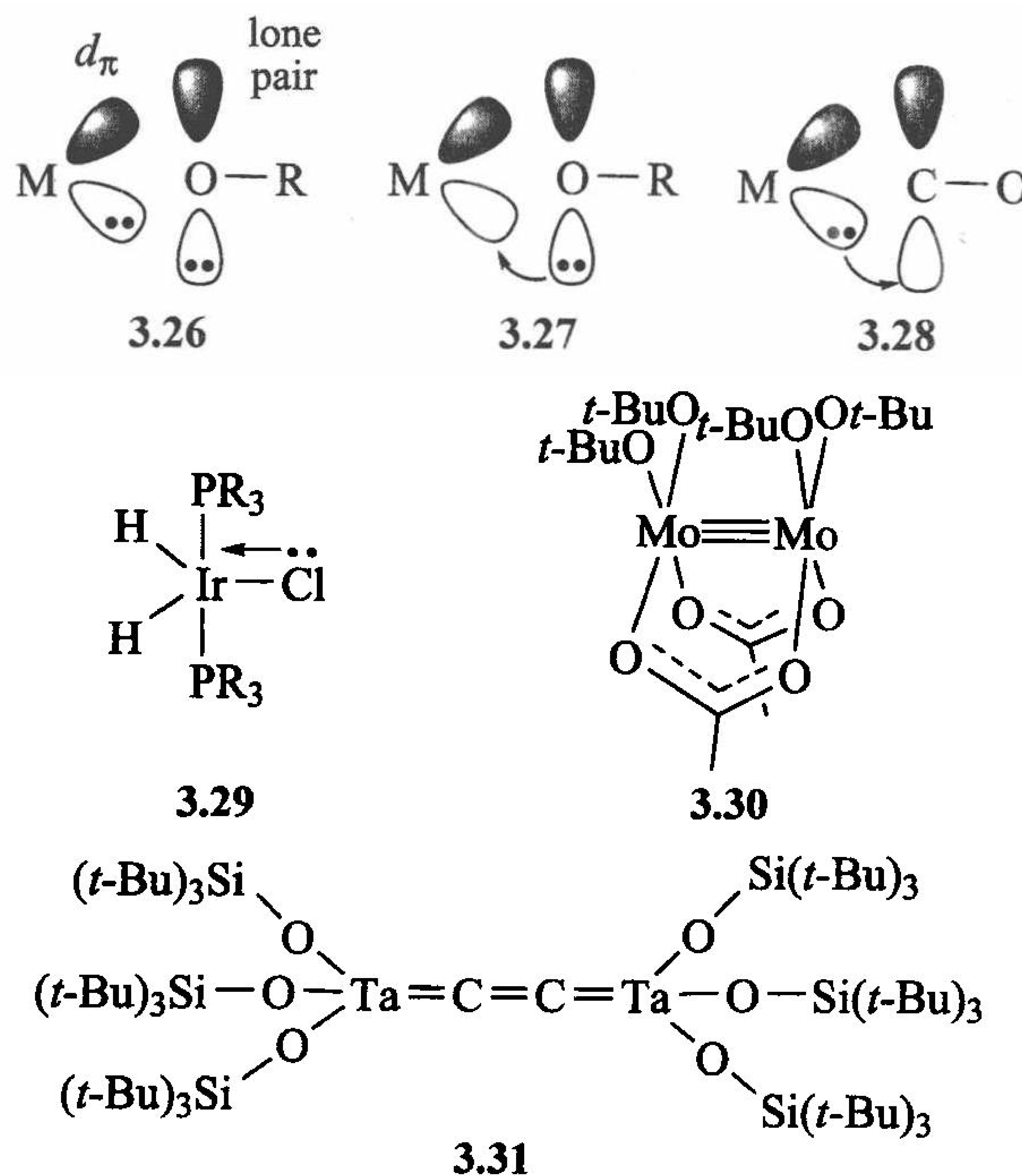
金属烷基化物的非碳类似物是金属硅基化合物 $M—SiR_3$(R 为烷基、芳基或是羟基)。三甲基硅基过渡金属配合物在数量上大大超过叔丁基过渡金属配合物，可能因为 Si=C 的不稳定性抑制了 $SiMe_3$的 β-H 消除。并且由于 M—Si 的键长远大于 M—C 键长，硅基金属配合物的内部位阻也很小。类似地，$SnR_3$金属配合物也是存在的，如$[Pt(SnCl_3)_3(cod)]^-$。$SnCl_3$不仅是一种强 σ 电子给体，而且也是一类强的 π 电子受体；它和 4.2 节中即将讨论的 $PPh_3$配体一样，Sn—Cl 键 $\sigma^*$ 轨道接受电子的反馈。在配位场理论中，这两种作用都有利于反位效应。

### 3.2.2 第 15～17 族元素

在元素周期表中碳原子的右边，我们会遇到二烷基胺基、烷氧基以及氟原子配体；如 $Mo(NMe_2)_4$、$W(NMe_2)_6$、$(PhO)_3Mo\equiv Mo(OPh)_3$、$Zr(Ot\text{-}Bu)_4$和$Cp_2TiF_2$。它们最重要的特征是杂原子上存在孤对电子，如—$NR_2$有一对，—OR 有两对，—F 有三对孤对电子。在具有 18e 电子的后过渡金属配合物中，它们拥有 *d* 占有轨道，

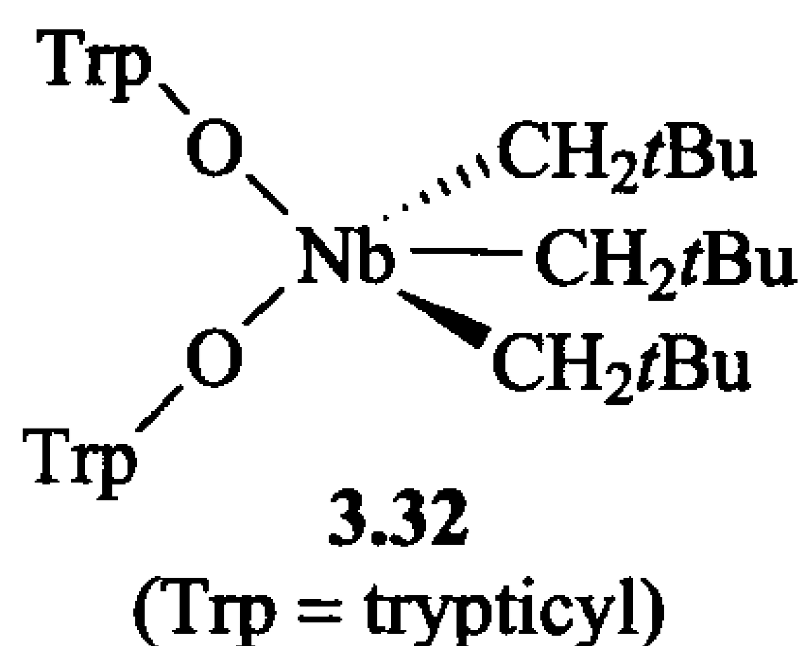
这些占有轨道与上述配体的孤对电子间的排斥作用削弱了 M—X 键(**3.26** 以及图 1.8)；对于少于 18e 电子的前过渡金属配合物，它们存在 $d_\pi$ 空轨道并能接受来自 X 的孤对电子，从而增强了 M—X 键的稳定性(**3.27**)。因此前过渡金属被称为是亲氧的或亲氟的。这是 $d^0$ 前过渡金属与 $d^n$ 后过渡金属存在差异的例子之一。作为电正性元素，前过渡金属通常以高氧化态出现。它们吸引着配体上电子云的进攻，而硬的 $\pi$ 供配体，如 $NR_2$、OR 或 F 更有利于此过程。电负性强的后过渡金属拥有更多的 $d$ 轨道电子，倾向于形成低氧化态，容易和软的 $\pi$ 受电子配体相结合，如 CO(**3.28**)；但是后过渡金属的胺基、烷氧基、氟等配合物也是存在的，特别像 **3.29** 这样 16e 结构的金属能够接受来自杂原子孤对电子的部分电子。

这种成键方式对结构的影响很有趣，特别是大位阻的烷氧基与前过渡金属形成的配合物。M—O—R 键角大于通常四面体键角，甚至有的例子其键角为 180°。氧原子由 $sp^3$ 重新杂化成 $sp^2$ 甚至 $sp$，因此使得氧原子的一对孤电子或两对电子都进入 $p$ 轨道，这有利于它们更容易和金属空的 $d$ 轨道相互重叠；其结果导致 M—O—R键角展开至 120°(**3.30**)或是 180°(**3.31**)。很多情况下也存在中间角度。




烷氧基体积要大，否则它会和另一个金属中心进行桥联，这样能达到将烷氧基的电荷密度转移到金属上面而不需要重新杂化，大体积烷氧基能够强烈地抑制这种桥联作用。线形烷氧基金属配合物可以看成是氧原子将其两对孤电子都提供给了金属，这样氧原子就是 5e 给体(对于离子型则是 6e 给体)。位阻足够大的烷氧

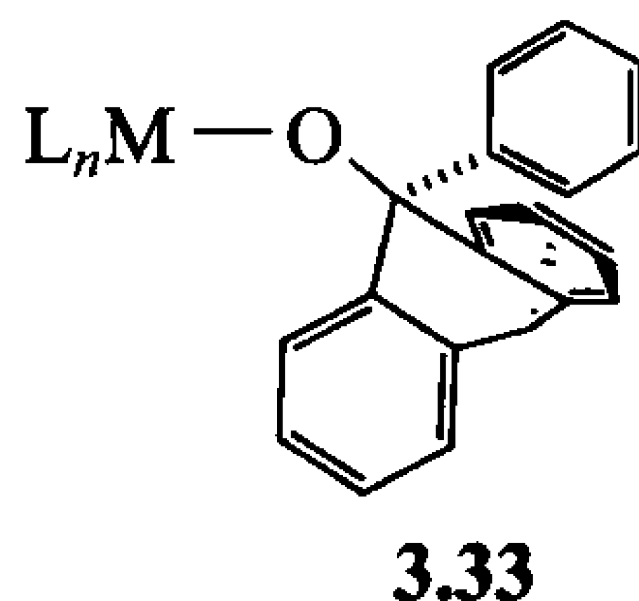
基所得到的金属配合物类似于相应的环戊二烯化合物(如 **3.32** 类似于$Cp_2NbX_3$)。



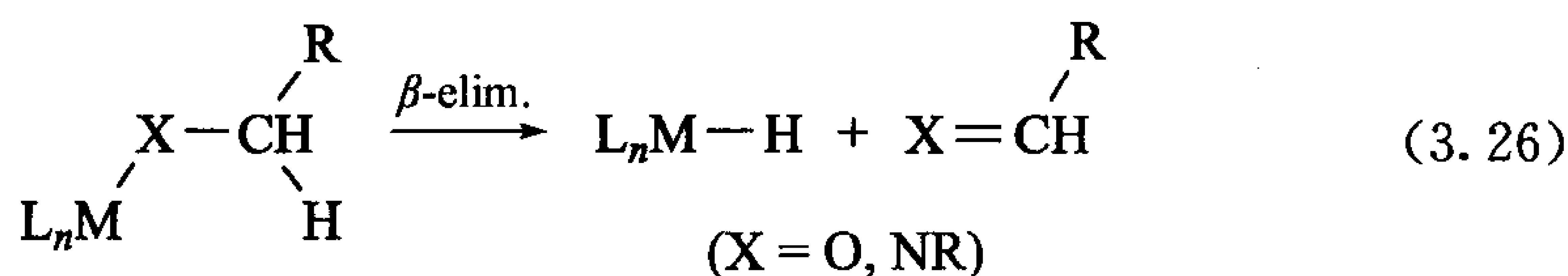
**3.32**
(Trp = trypticyl)

对于二烷基胺配体 $NR_2$,其孤对电子碱性很强,所以配体常采取平面构型,处于 $p$ 轨道上的孤对电子能够馈赠给金属。这类似于在有机酰胺化合物 $RCONR_2$ 中 RCO 基团的 $\pi^*$ 轨道扮演电子受体的角色。

尽管 M—OR 和 M—$NR_2$缺少 M—C 键,但是它们与金属烷基化物具有某些相似性,也能发生 $\beta$ 消除反应(式 3.26),只是形成的产物不再是烯烃,而是酮、醛或是亚胺。这使得醇尤其是在有碱存在条件下可以还原金属配合物;碱将配位的醇转变为烷氧基,后者再发生 $\beta$ 消除。MO*t*-Bu 和 **3.33** 是非常稳定的,因为它们都没有 $\beta$-H。



**3.33**



(3.26)

第 15~17 族中更重的元素也可以形成 $\sigma$ 键合配合物,但是配体—$PR_2$、—SR 和—Cl 比第一周期的类似物更倾向于发生桥联。

## 3.3 金属氢化物

M—H 键在金属有机化学中扮演着很重要的角色,因其可以与很多不饱和物质化合物发生插入反应生成含有 M—C 键的反应中间体或是稳定的产物。这不仅在合成意义上关系重大,而且在之后我们即将学习的很多催化反应,其关键步骤就是氢化物的插入。

Hieber 在 1931 年报道了第一例金属氢化物 $H_2Fe(CO)_4$,他声称这个化合物

中含有 Fe—H 键，这一提法多年后仍备受争议，如 1950 年，Sidgwick 认为该化合物结构应该是 $(CO)_2Fe(COH)_2$。直到 1955～1964 年，随着 $Cp_2ReH$、$PtHCl(PR_3)_2$，特别是多氢化物 $K_2[ReH_9]$ 的发现，M—H 作为一个正常的共价键的事实才被人们广泛接受。1984 年分子氢金属配合物是里程碑式的发现。对于氢这么简单的一个原子居然有如此丰富的化学。

### 3.3.1　表征

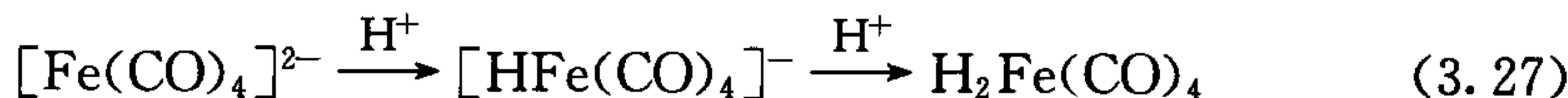
金属氢化物一般通过 $^1H$ NMR 谱图来确认，它们一般在 $SiMe_4$ 高场 0～60$\delta$ 范围内共振，在这个区域通常不存在其他配体的共振。氢的自旋量子数为 1/2，它们与金属的偶合常数分别是，与膦配体处于顺式时，$J=15\sim30$ Hz，与膦配体处于反式时，$J=90\sim150$ Hz，因此常可以据此判断出配合物的立体化学。非等价的两个氢也会相互偶合（$J=1\sim10$ Hz）。红外研究表明 M—H 的伸缩振动频率在1500～2200 $cm^{-1}$ 范围内，但是强度一般较弱，所以结果不完全可靠。而金属氢化物，特别是顺磁的金属氢化物，很难被表征。

单晶衍射研究也很困难，因为 H 原子对 X 射线的散射很弱。氢原子无法被检测到或者不能与金属附近随机出现的电子密度最大值准确区分。因为 X 射线是被电子云密度散射开来，而非原子核，因此被检测到是 M—H 之间的成键电子云。这些成键电子云介于两个核之间，所以 X 射线衍射的方法系统性低估了 M—H 键间两原子核的距离，被低估值大约为 0.1 Å。因此最好是在低温（减少热运动）和小角度（金属氢化物倾向于小角度散射）进行 X 衍射分析。中子衍射能检测到质子本身，且对中子的散射要更加有效，因此可以获得精确的距离，但是中子散射通常需要比单晶衍射大得多的晶体（1 比 0.01 $mm^3$）。

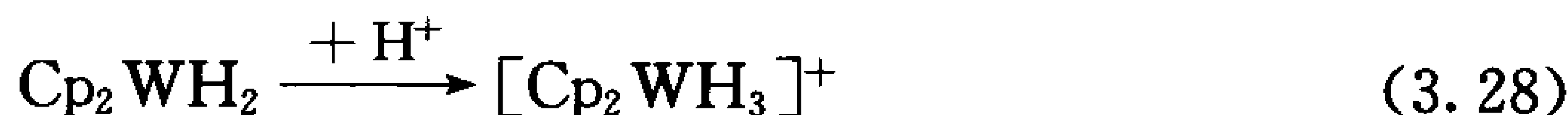
### 3.3.2　合成

金属氢化物的主要合成途径见反应式 3.27～3.33。

（1）质子化：



$$[Fe(CO)_4]^{2-} \xrightarrow{H^+} [HFe(CO)_4]^- \xrightarrow{H^+} H_2Fe(CO)_4 \tag{3.27}$$



$$Cp_2WH_2 \xrightarrow{+H^+} [Cp_2WH_3]^+ \tag{3.28}$$

（2）由氢给体制得：



$$WCl_6 + LiBEt_3H + PR_3 \longrightarrow WH_6(PR_3)_3 \tag{3.29}$$

（3）由 $H_2$ 制得：

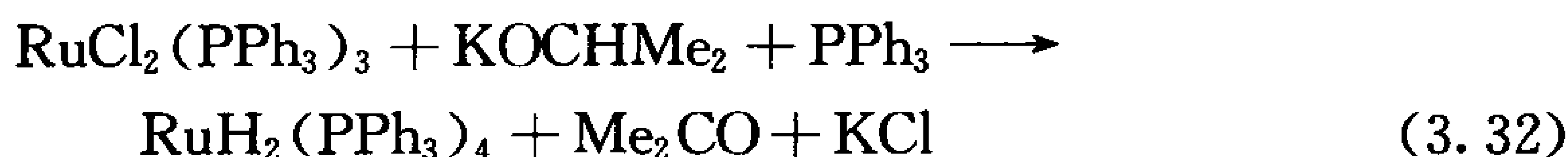


$$IrCl(CO)(PPh_3)_2 \xrightarrow{H_2} IrH_2Cl(CO)(PR_3)_2 \tag{3.30}$$

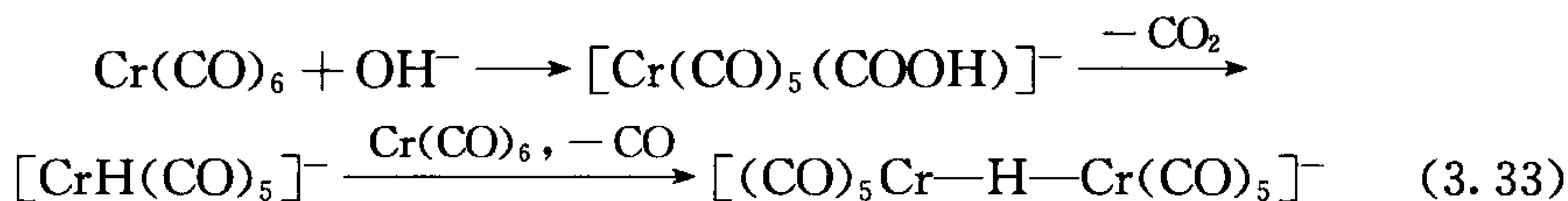


$$WMe_6 + PMe_2Ph \xrightarrow{H_2} WH_6(PMe_2Ph)_3 \tag{3.31}$$

(4) 由配体制得：



$$RuCl_2(PPh_3)_3 + KOCHMe_2 + PPh_3 \longrightarrow RuH_2(PPh_3)_4 + Me_2CO + KCl \quad (3.32)$$



$$Cr(CO)_6 + OH^- \longrightarrow [Cr(CO)_5(COOH)]^- \xrightarrow{-CO_2} [CrH(CO)_5]^- \xrightarrow{Cr(CO)_6,\ -CO} [(CO)_5Cr—H—Cr(CO)_5]^- \quad (3.33)$$

质子化往往需要碱性金属配合物，但是由主族氢化物和金属卤化物制得金属氢化物也是很常见的。第三种途径，要求这个金属要能够发生氧化加成反应，而这一反应在催化上尤其重要。$d^0$型金属烷基化物 $WMe_6$ 与 $H_2$ 不能进行氧化加成反应，因为这将会使金属 W 超过其最大允许的氧化态 6。这类反应也被称为 $\sigma$ 键复分解反应*(式 3.31 和 6.6 节)。最后一种途径是通过由各种基团发生 $\beta$-H 消除形成金属氢化物的。

### 3.3.3 反应

金属氢化物从动力学角度看是很活泼的物种，可以发生很多转化；式 3.34～3.37 列举了部分重要的例子。氢转移和插入是紧密相关的，前者其实是一个带负电荷的氢进攻一个亲电底物。

(1) 去质子化：



$$WH_6(PMe_3)_3 + NaH \longrightarrow Na[WH_5(PMe_3)_3] + H_2 \quad (3.34)$$

(2) 氢化物的转移与插入：

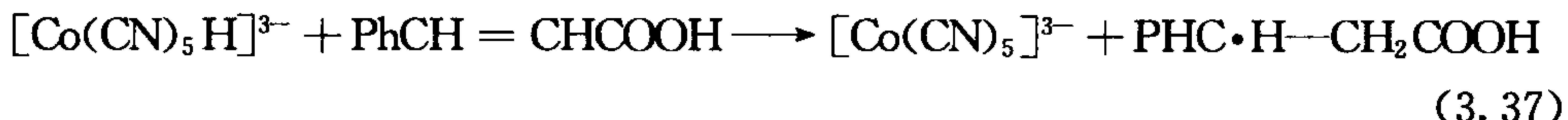


$$Cp_2^*ZrH_2 + CH_2O \longrightarrow Cp_2^*Zr(OMe)_2 \quad (3.35)$$



$$Cp_2ZrHCl + RCH=CH_2 \longrightarrow Cp_2ZrCl(CH_2—CH_2R) \quad (3.36)$$

(3) H 原子转移形成自由基：



$$[Co(CN)_5H]^{3-} + PhCH=CHCOOH \longrightarrow [Co(CN)_5]^{3-} + PHC{\cdot}H—CH_2COOH \quad (3.37)$$

一些羰基金属氢化物，如 $HCo(CO)_4$，是很强的酸，因为 CO 基团可以稳定金属离子的负电荷。当与电正性强的前过渡金属结合时，氢原子携带一个明显的负电荷，这些金属氢化物与亲电底物如醛或酮发生 $H^-$ 转移反应的活性最高(式 3.35)。后过渡金属的氢化物其金属输送给 H 原子的负电荷要少得多(某些情况下氢原子甚至带正电)，因此“氢化物”一词不能按字面意思来理解。金属氢化物的质子化失去 $H_2$ 是打开金属配位点的一种常见方法，如 $IrH_5(PCy_3)_2$ 与 $HBF_4$ 在 MeCN 中反应生成$[IrH_2(MeCN)_2(PCy_3)_2]^+$。

---

* “复分解反应”现称为“换位反应”。为尊重学科和读者阅读的习惯，本书仍沿用这一称谓。

金属氢化物的反应活性很大程度上取决于与其发生反应物质的性质。例如，$CpW(CO)_3H$ 对简单的碱表现为 $H^+$ 给体，对苯乙烯表现为 H· 给体，而对于碳正离子则表现为 $H^-$ 给体。

### 3.3.4 桥联金属氢化物

氢原子与两种或多种金属发生桥联的可能性很高。这个桥键是弯曲的，类似于在硼烷中的 BHB 桥键，而不像静电引力形成的线形氢键。含有桥键的金属氢化物可以被看成是一个以 σ 键键合的配合物（见 1.8 节），其中 M—H 作为给体与作为受体的 M′金属配合。需要注意的是，这里的电子给体是 M—H 键内的一对电子，而其他的一些桥键配合物则是桥原子的一对孤电子作为电子给体与第二种金属（M—Cl：→M′）成键。在计算这个体系中金属氢化物的电子数时，把 M—H 看成是 M′的一个 2e 给体，如在配合物$[(CO)_5Cr—H—Cr(CO)_5]^-$中，我们可以把负电荷分配给其中一个 Cr，并把这个 Cr 看成 M—H 电子给体，从而得到$[(CO)_5Cr^-—H\rightarrow Cr(CO)_5]$，此时，配合物中的两个 Cr 都是 18e。σ 键合配合物的三中心成键模式意味着配合物存在部分 M—M 键性质（在 13.1 节中，我们会看到另一种桥键金属氢化物电子数的计算方法）。这种相同概念可以被综合应用。比如，LnM—H 往往会与 16e 的 $M'L_{n'}$，或者是它的类似物，即由配位不稳定的溶剂稳定后的$[(solv)M'L_{n'}]$反应生成桥联配合物 $L_nM—H—M'L_{n'}$。接下来再发生重排反应生成多桥联体系，常见的有$[L_2HIr(\mu\text{-}H)_3IrHL_2]$或者$[H_2L_2Re(\mu\text{-}H)_4ReH_2L_2]$。

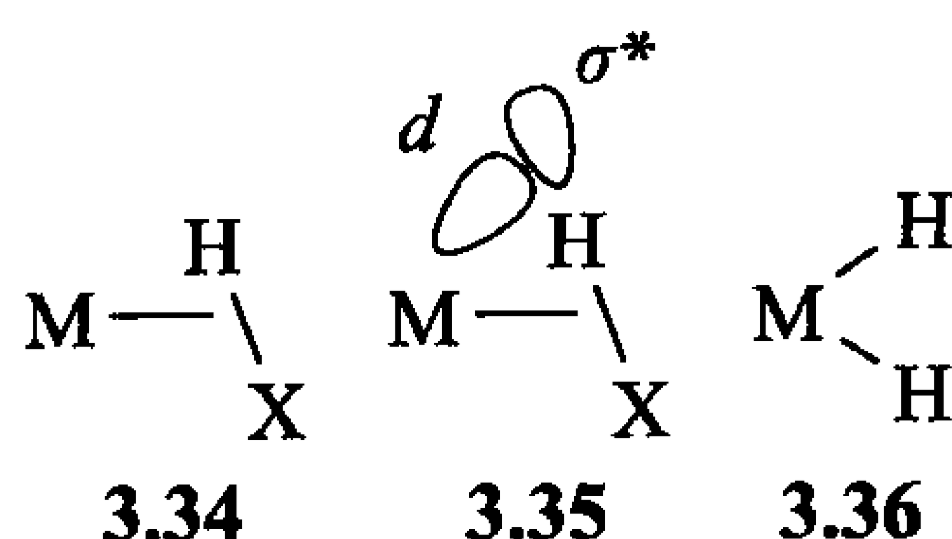
## 3.4 σ 配合物

含 X—H 型配体的 σ 配合物[12]（见 1.8 节）通过其 σ 键 X—H 的 2e 馈赠给金属得到一个 2 电子 3 中心键(**3.34**)。例如，X＝H，Si，Sn，B 或 P（但一般配体中至少有一个 H）。他们被看成中性的 2e 给体，L 型配体。氢原子半径很小，原子核周围没有孤对电子或其他取代基，使得 X—H 键的 H 端可以接近金属使得填充轨道 $Md_\pi$较强反馈给 X—H 键的 $\sigma^*$ 轨道的叶片，该轨道叶片只定域在氢原子上（对比图 1.9b 中严格的侧面键合方式）。这导致了一个倾斜的侧面结合的结构(**3.35**)，其中 H 原子比 X 更接近金属。

对 X—H 键的 $\sigma^*$ 能级的反馈是成键的关键部分，因为典型的 Lewis 酸（如 $AlMe_3$或 $BF_3$）就不能形成可分离的 $H_2$或者 HX 的 σ 配合物。此外，如果对 X—H 键的 $\sigma^*$ 轨道的反馈非常强，在氧化加成过程中则会断裂 X—H 键，比如形成二氢化物(**3.36**)，有的甚至可以得到氢气配合物和二氢化物平衡（式 3.38）。

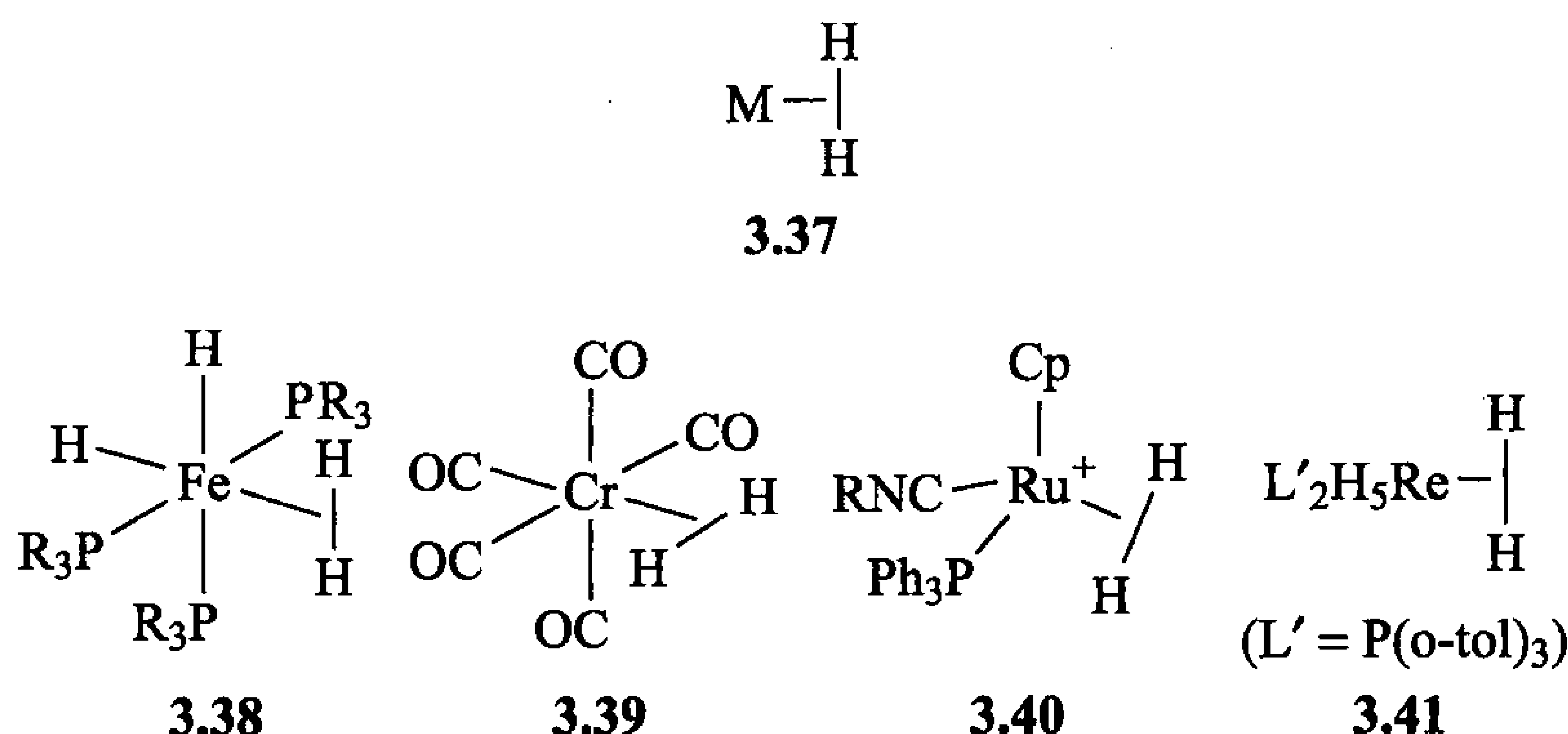


$$[W(H)_2(CO)_3(PCy_3)_2] \rightleftharpoons [W(H_2)(CO)_3(PCy_3)_2] \qquad (3.38)^{[12]}$$

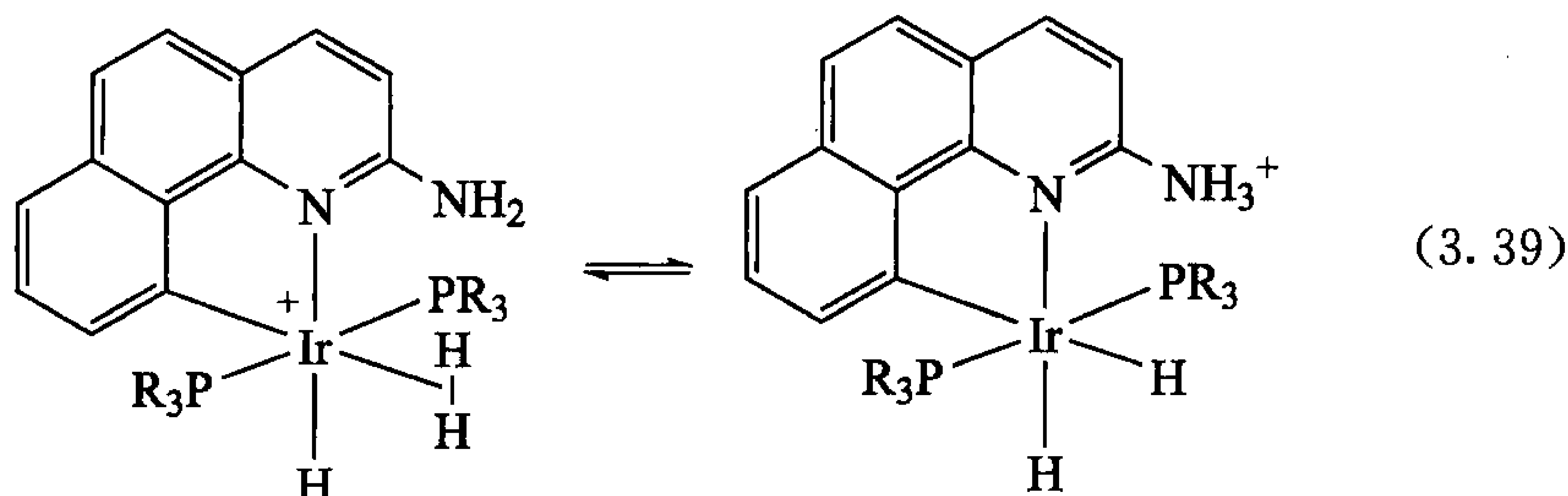



### 3.4.1 $H_2$配合物和非经典氢化物[12]

氢分子是最重要的 σ 型配体，首例金属氢分子配合物是库巴（Kubas）[12]发现的（**3.37**），目前已知有许多其他氢配合物（**3.38～3.41**）被发现。



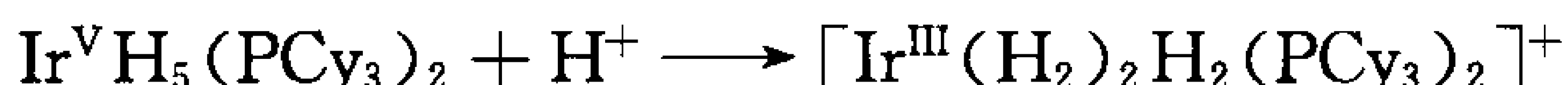

游离的 $H_2$是非常弱的酸（$pK_a=35$），但是当其成键形成 σ 配合物时，其酸性得到显著增强（$pK_a=20$）。这个酸度的增加是非常显著的，因为 $H_2O$ 通过孤对电子与相同的金属空的反应点形成 σ 配合物时，其酸性变化很小（2～4 $pK_a$单位）。这是因为共轭碱 $OH^-$ 与金属结合的能力比 $OH_2$本身与金属结合的能力稍有提高，而 $H^-$ 与金属结合的能力却比 $H_2$强得多。对于任意一个酸 AH，其电离后产生的 $A^-$与金属成键后的稳定性增加程度其实就可以理解为 AH 分子的酸化度。这就是为什么当 $H_2$与只有微弱电子反馈能力的阳性离子（能更好地稳定 $H^-$）配位时其酸化最强的原因。为 $H_2$配合物的去质子化方法提供了一种异裂活化 $H_2$的途径：$H^+$被碱夺走而 $H^-$被金属保留。式 3.39 是该类型的分子内反应。




(3.39)

具有 H—H 键的配合物通常称为非经典金属氢化物，从图 1.9 的成键模型角

度来看，我们可以推测π碱性更强的金属倾向于使$H_2$键断裂形成经典的金属二氢化合物**3.36**，而π碱性较弱的金属则倾向于形成金属氢气配合物**3.37**。莫里斯(Morris)[13]通过对相应的金属氮分子配合物的红外伸缩频率的研究来说明为什么增加金属的电子密度有利于形成金属二氢化物**3.36**：$\nu(N_2)$越低，金属该配位点的碱性越强，金属二氢化合物**3.36**越容易形成。因为元素周期表从上往下，π碱性依次增强，这就解释了非经典金属四氢化物$M(H_2)H_2(PR_3)_3$（M为Fe或Ru）与经典金属氢化物$OsH_4(PR_3)_3Os(M=Os)$两者结构存在差异的原因。在下列反应式中，正电荷使得金属中心的碱性下降，将一个经典的金属五氢化物质子化变成双(氢分子)二氢化物阳离子。



$$Ir^{V}H_5(PCy_3)_2 + H^+ \longrightarrow [Ir^{III}(H_2)_2H_2(PCy_3)_2]^+$$

参加配位的氢分子往往可以被碱去质子化，如$[Ir(H_2)_2H_2(PCy_3)_2]^+$即使$NEt_3$都可令其发生去质子化。在$[CpRe(NO)(CO)(H_2)]^+$中，$H_2$配体的酸度是$pK_a=-2.5$，显示其为强酸性。形成氢分子配合物是异裂活化氢气的一个好方法，这里$H^-$被金属保留而$H^+$被释放出来。一些金属氢分子配合物既可以和游离的$H_2$或者$D_2$发生交换，也可以和溶液里的质子发生交换，因此可以催化气态$D_2$与液态质子之间的同位素交换。

$Cp^*FeH(dppe)$中的Fe—H键的质子化速度很快，在$-80$℃下可获得$[Cp^*Fe(H_2)(dppe)]^+$，加热到$-40$℃，该配合物便不可逆地转变为经典的金属氢化物$[Cp^*Fe(H)_2(dppe)]^+$。这是因为Fe—H键动力学上是更好的碱（可发生快速质子化），而Fe在热力学上是更好的碱（Fe的二氢化物更稳定）。

### 3.4.2　表征

金属氢分子配合物可以用X单晶衍射或者用单晶中子衍射来表征，而后者要好得多。而在2300～2900$cm^{-1}$的IR吸收被归属为H—H键的伸缩造成的，但并不总是出现。$^1H$ NMR中$H_2$的共振发生在0～10δ，并常常显示为宽峰。存在H—H(D)可以从其H—D类似物的$^1H$ NMR中的H、D间的偶合常数(20～34 Hz)得到体现，游离的H、D偶合场为43 Hz，而经典的H—M—D偶合常数约为1 Hz；H、D偶合依赖于H—H键级，金属氢分子配合物中H…H间的距离可以可靠地根据下列Morris公式推算出来[13]：

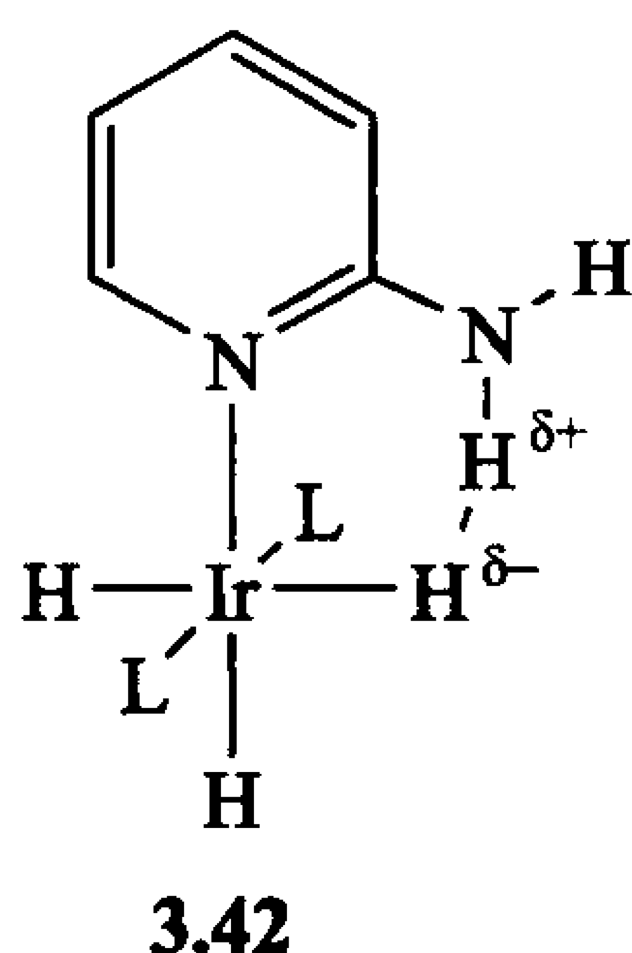
$$d_{HH}(\text{Å}) = 1.42 - 0.0167[J_{HD}(Hz)] \tag{3.40}$$

拉伸后的金属氢分子配合物的H—H键键长大于1Å是不常见的。例如，**3.41**中的$d$(H—H)为1.36 Å。它们很难与经典的氢化物区分开来，除非利用单晶中子衍射的方法或H、D间的偶合。

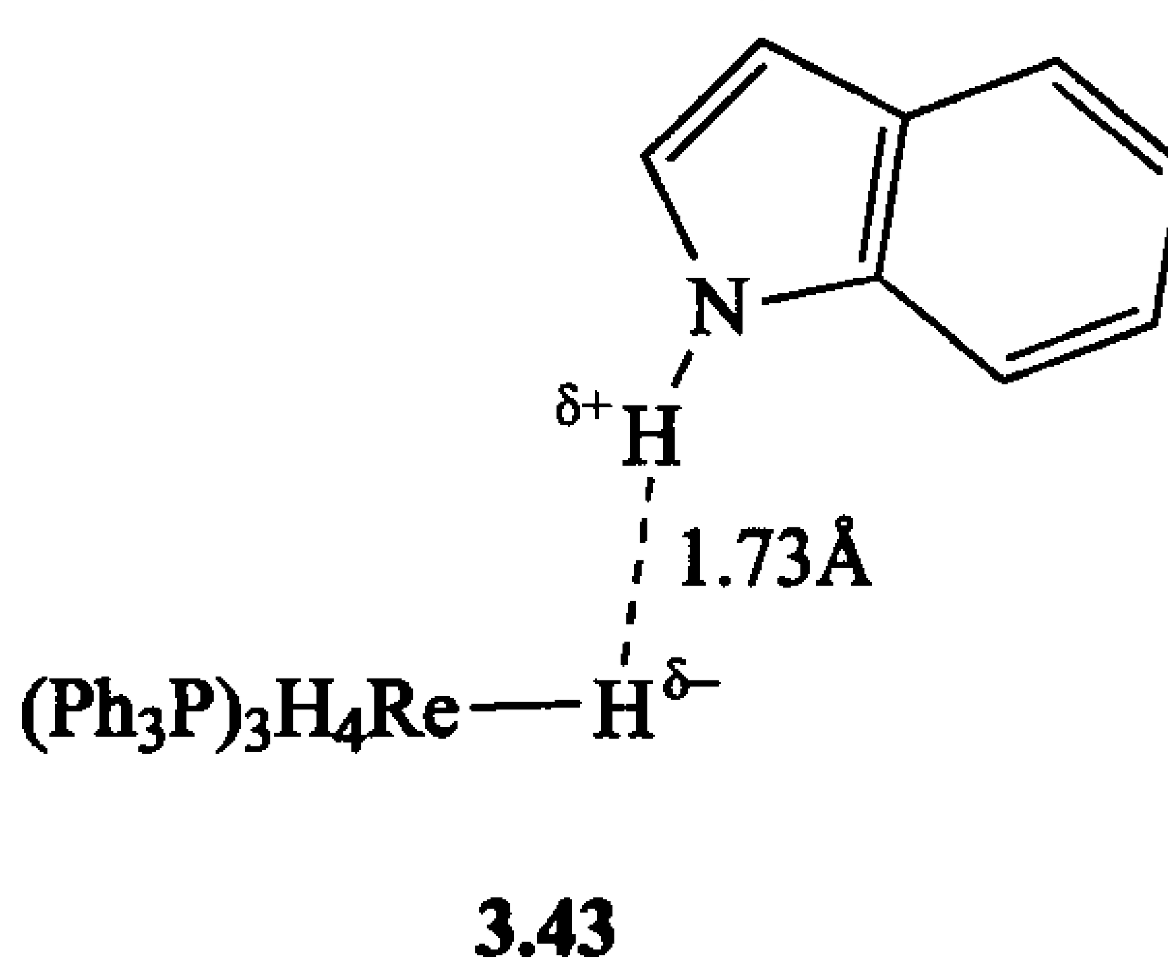
### 3.4.3　二氢键[14]

在一个标准氢键中，一个弱酸(如N—H、O—H)与一个弱碱(通常为氮或氧的

孤对电子)成键得到如 O··H···O 或者 N—H···N 这样的结构，其键能为 5～10 kcal/mol，其中点键表示弱的氢键作用。这些作用在生物学中非常重要。既然 M—H 键可以质子化得到 $M(H_2)$，那么 M—H 一定可以看成是一种弱碱；这种弱碱性带来一个有趣结果就是 M—H 可以作为一个弱碱参与氢键，形成类似 N—H···H—M 或 O—H···H—M 的结构。结构中两个氢原子出现在同一根键上，因此它也曾经被称为二氢键。也可以看成质子-氢负离子之间的作用，因为 N 或 O 携带质子氢，而 M 携带氢负离子。这里的氢键键能与普通的氢键键能相差无几，而 H···H 间典型距离为 1.8 Å，比两个氢原子的范德华半径之和 2.4 Å 要短很多。N—H 或 O—H 作为酸从侧面接近 M—H 碱，因为质子要接近作为弱碱的 M—H 键的孤对电子。已知的例子如具有分子内二氢键的配合物 **3.42** 和分子间二氢键的配合物 **3.43**。



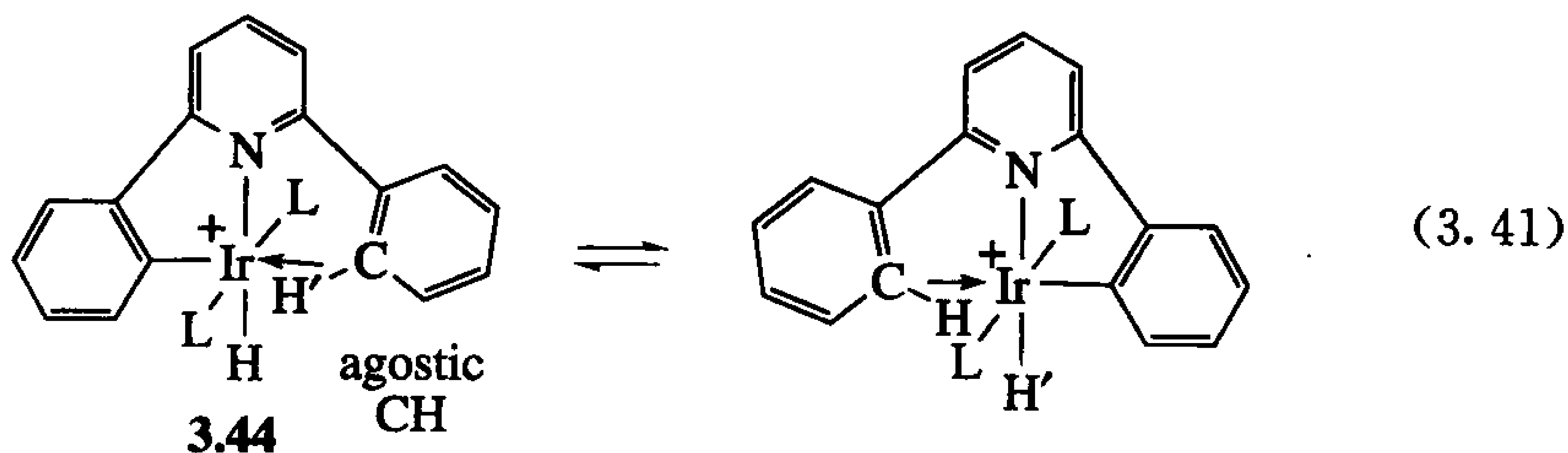

**3.42**




**3.43**

### 3.4.4 抓氢物种

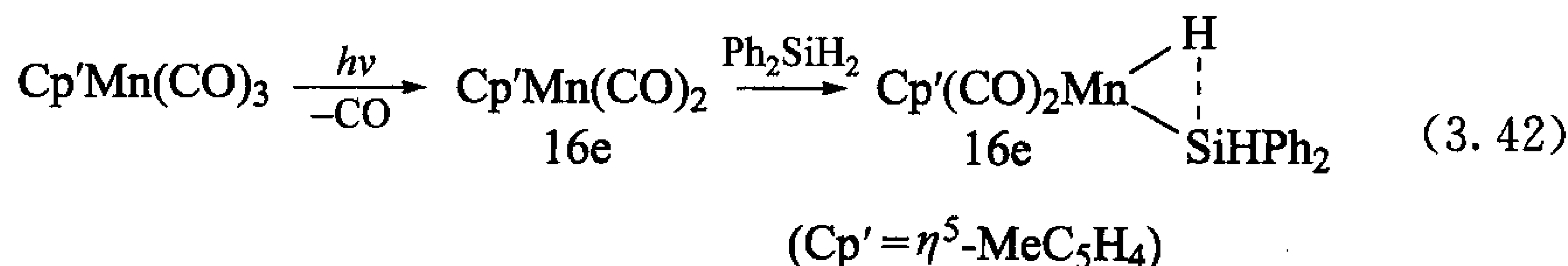
C—H 键形成的 σ 配合物也已确认，但是其成键没有 $H_2$ 那么强，而且 $L_nM$(烷基)类型的例子也不多[15]，因为它们太容易解离了。对于已经牢固键合在金属上的配体，如若金属含有 16e 或者更少价电子且能够接受 C—H 上的 2e 作为额外配体，那么配体上的 C—H 键和金属的成键就要容易得多。这些就是抓氢配合物，在这些化合物中，C—H σ 键是螯合体系的一部分。配合物 **3.44** 很有意思，因为 NMR 检测到存在快速、可逆的氧化加成/还原消除反应(流变性)。




**3.44**　　(3.41)

### 3.4.5　其他 σ 配合物

X—H 配体(X=Si,Sn,B,P,S)也有可能形成 σ 配合物[12]。在有机化合物中,原子要么是成键的,要么没有成键,而无机化合物的原子,其键级可以介于 0 与 1 之间,这就是很多结构都有部分成键的点键的原因,见式 3.42。



$$\text{Cp}'\text{Mn(CO)}_3 \xrightarrow[-\text{CO}]{h\nu} \underset{16e}{\text{Cp}'\text{Mn(CO)}_2} \xrightarrow{\text{Ph}_2\text{SiH}_2} \underset{16e}{\text{Cp}'\text{(CO)}_2\text{Mn}}\begin{smallmatrix}\text{H}\\ \vdots \\ \text{SiHPh}_2\end{smallmatrix} \quad (3.42)$$

$(\text{Cp}'=\eta^5\text{-MeC}_5\text{H}_4)$

## 3.5　经典 σ 键配体的键强度

经典 σ 配体如 H、$CH_3$、Cl 与金属形成强的 M—X 键。键强度或键离解能(BDEs)被定义为 M—H 键发生均裂所需要的能量,如下所示:



$$L_nM\text{—}X \longrightarrow L_nM\cdot + X\cdot \quad (3.43)$$

键能可以帮助我们预测在催化循环中假设的步骤其能量上是否合理。例如,C—F 键氧化加成至金属要求形成足够强的 M—C 键和 M—F 键来补偿破坏 C—F 键所需约 120 kcal/mol 的能量。测定金属有机化合物的键离解能要比测定有机化合物的键离解能难得多,因为只有有机化合物能完全燃烧得到确定的产物,因此后者的热量测定是可能的。实际上,还有其他方法测量金属有机化合物的热量,如图 3.3 所示的热力学循环图就被证明在测定金属氢化物的键能时是有用的。利用

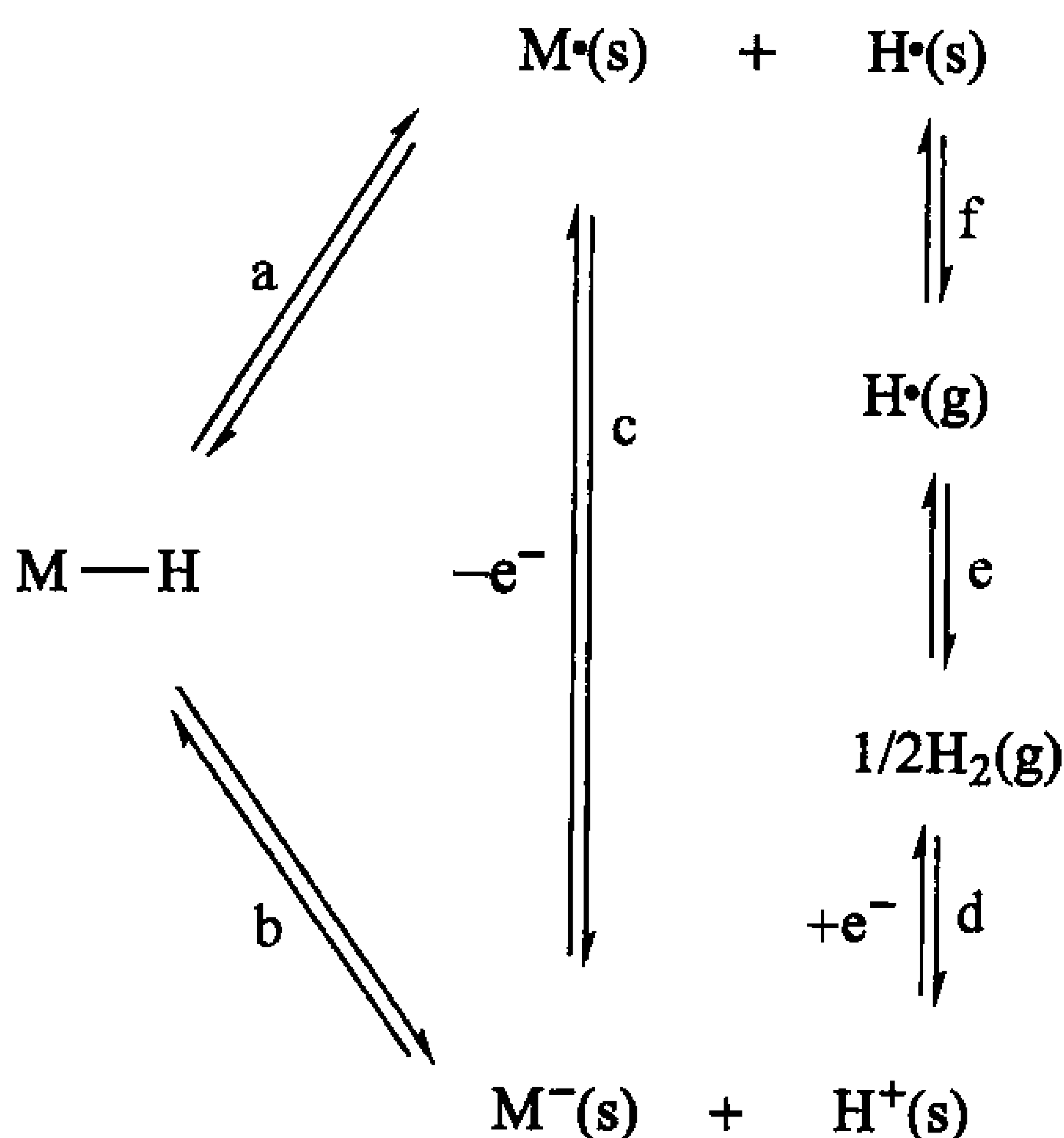



图 3.3　一种确定 M—H 键强的热力学方法(s=溶液,g=气体)

M—H 键之外的其他所有步骤的键离解能，可再根据盖斯定律(Hess's Law)来估计 M—H 的键离解能。通过测定金属氢化物的酸离解平衡常数和氧化共轭碱也就是金属阴离子的电势，根据式 3.44 和式 3.45 就可以估算出步骤 b 和步骤 c 的 $\Delta G$ 值。

$$\Delta G = -RT \ln K \tag{3.44}$$

$$\Delta G = \frac{RT}{F} \ln E_0 \tag{3.45}$$

由 $H^+/H_2$ 电势可以得到步骤 d 的 $\Delta G$ 值，剩下的 $H_2$ 键强度和 H· 的溶剂化能都是我们已知的，唯一未知的是 M—H 的键离解能。而计算 M—C 的键离解能的方法我们将在 16.2 节讨论。

图 3.4 列出了一些典型的 M—X 键的键离解能，它是以 H—X 键的键离解能为参比来绘制 M—X 键的键离解能的。让人感到意外的是这两组数值表现出很好的相关性。唯一有显著偏差的是 $L_nM$—H，正常情况下 $L_nM$—H 的键离解能要比 $L_nM—CH_3$ 高 15～25 kcal/mol，尽管 Me—H 和 H—H 几乎具备完全一样的键离解能[16]。

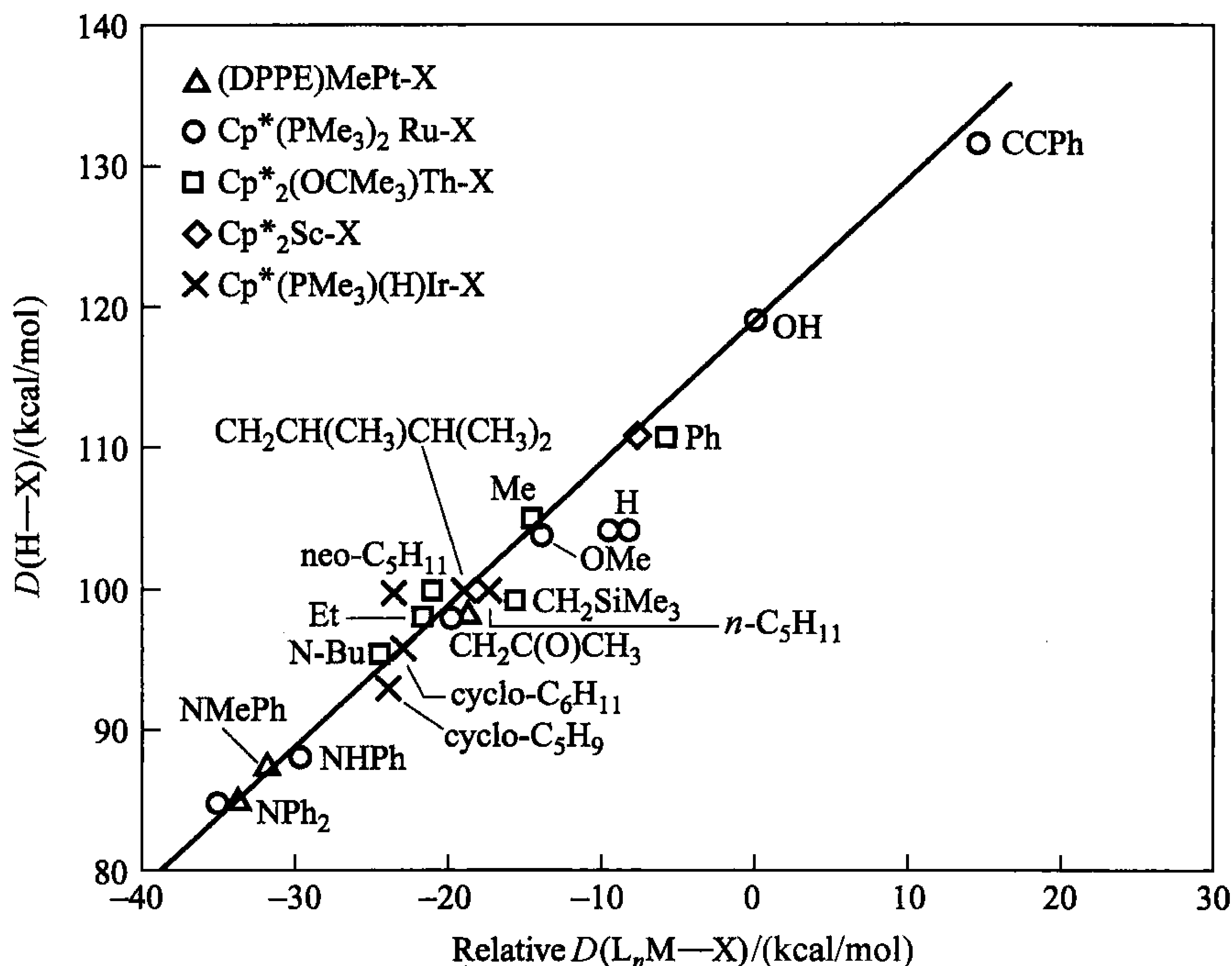



图 3.4 $L_nM$—X 与 HX 相对应的键能(D)显示一致(经许可复制自参考文献[17])

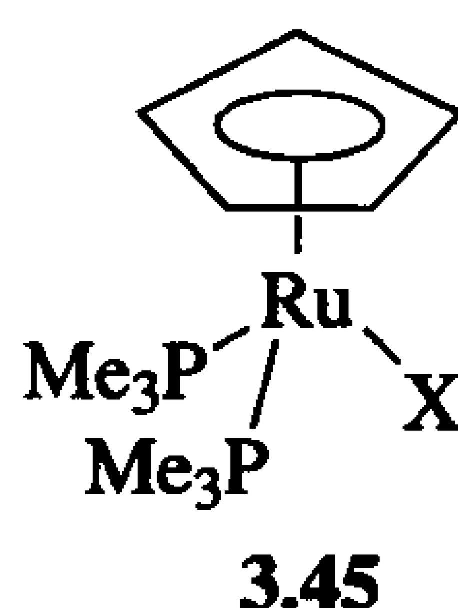
在有机化学中，相同的键无论出现在哪里其键能都非常相近，而对于金属有机化合物来说却不尽然。$Cp^*Ru(PMe_3)_2X$(**3.45**)失去膦配体所需的活化能可以用

来测量 M—P 键强，因为人们认为在反应过渡态中新参与的配体没有和金属有效地成键，而此时 $PMe_3$ 几乎完全从金属中离去（见 4.3 节中机理 D），因此这个过程的能垒实际上就等于 M—P 的键离解能。假如 M—P 的键离解能是一常数，那么无论 X 怎么变，活化能都不会变。表 3.1 显示对于一系列不同的 $\sigma$ 键配体，随着 X 的变化，三甲基膦脱离过程所需的活化能也不同（因此 M—P 键离解能也不同）；而当 X 为甲基时，其活化能随配体的体积大小变化而变化。具有四配位碳的有机化合物一般在取代基之间不会存在很大的排斥作用，相比之下有机金属配合物中的金属离子则要拥挤得多。例如，在 **3.45** 中，有八个原子直接连在金属上，因此，内部配体间的排斥是很常见的，因此排斥力的释放有利于配体的离解，导致 M—P 的键强度对配体的位阻变化很敏感。

**表 3.1　M—P 的键离解能**（kcal/mol）

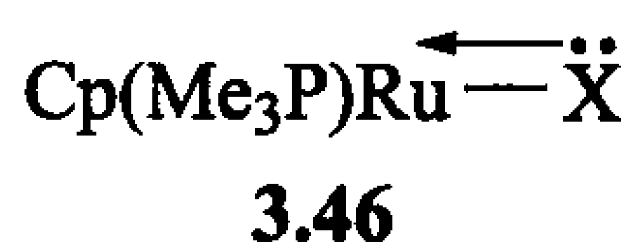
| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | $\sigma$-Donor Ligands | | | |
| H | >7 | —C≡CPh | +2 | $CH_3$ | 0* |
| $CH_2Ph$ | −2 | Ph | −3 | $CH_2SiMe_3$ | −6 |
| | | $\pi$-Donor Ligands | | | |
| $CH_3$ | 0[a] | Cl | −7 | OH | −11 |
| NHPh | −12 | Ph | −3 | | |

* 定义为 0：这个非 $\pi$ 电子给体作为化合物的基点。



**3.45**

当 X 以 $\pi$ 电子给体作为配体时，$PMe_3$ 离解的能垒也受 X 影响，因为此时 X 能够通过向 Ru 馈赠其 $\pi$ 电子而稳定 16e 的 Cp* Ru($PMe_3$)X（化合物 **3.46**）。相对于没有 $\pi$ 电子供给能力的 X=Me 的情况，由于 $\pi$ 电子给体 X 的出现，$PMe_3$ 离解所需的能垒会降低，且降到与 X 的 $\pi$ 供给能力相当的程度。这里讨论的电子效应和上面讲述的位阻效应同样很重要。这一切都表明没有任何一套键离解能值可以在金属有机化学里通用。实际上，在金属羰基化合物系列中，M—CO 的键能处于 22～84 kcal/mol 都有报道。



**3.46**

- 金属烷基化物通过 $\beta$ 消除或是还原消除来分解（3.1 节）。
- 通常稳定的 $d$ 区金属烷基化物要么没有 $\beta$ 氢要么不存在空 $d$ 的顺式配位点。
- 金属氢化物和金属氢分子配合物是重要的反应中间体。
- $\sigma$ 配合作用可以用来活化 $H_2$、C—H 键以及相关的键。

## 参考文献


[1] L. Cockroft, *Chem. Br.* **35**(4), 49, 1999.

[2] M. Schlosser, *Organometallics in Synthesis*, 2nd ed, Wiley, New York, 2002.

[3] (a) M. Kaupp, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 3018, 1996; M. H. Chisholm, I. P. Parkin, W. E. Streib, O. Eisenstein, *Inorg. Chem.* **33**. 3204, 1994. (b) S. K. Kang, T. A. Albright, O. Eisenstein, *Inorg. Chem.* **28**, 1611, 1989. (c) C. R. Landis, T. Cleveland, T. K. Firman, *J. Am. Chem. Soc.* 117, 1859, 1995. (d) F. Weihold, C. Landis, *Valence and Bonding*, Cambridge University Press, 2005.

[4] (a) R, H. Crabtree, *Angew Chem. Int. Ed.* **32**, 789, 1993; (b) M. Brookhart, M. L. H. Green, *J. Organometal. Chem.* **250**, 395, 1953.

[5] S. Q. Niu, M. B. Hall, *Chem. Rev.* **100**, 353, 2000.

[6] O. Eisenstein, Y. Jean, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 1177, 1985; D. A. Pantazis, J. E. McGrady, M. Besora, F. Maseras, H. Etienne, *Organometallics* **27**, 1128, 2008.

[7] J. F. Hartwig, S. Richards, D. Baranano, F. Paul, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 3626, 1996.

[8] E. Clot, J. Y. Chen, D. H. Lee, S. Y. Sung, L. N. Appelhans, J. W. Faller, R. H. Crabtree, O. Fisenstein, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 8795, 2004.

[9] M. A. Rankin, R. McDonald, M. J. Ferguson, M. Stradiotto, *Angew Chem. Int. Ed.* **44**, 3603, 2005.

[10] Z. Lu, C. H. Jun, S. R. Degala, M. P. Sigalas, O. Eisenstain, R. H. Crabtree, *Organometallics* **14**, 1168, 1995.

[11] R. H. Crabtree, *New J. Chem.* **27**, 771, 2003.

[12] G. J. Kubas, *Metal-Dihydrogen and σ-Bond Complexes: Structure, Theory, and Reactivity*, Kluwer Academic, New York, 2001.

[13] R. H. Morris, *Coord. Chem. Rev.* **121**, 155, 1992.

[14] R. Custelcean, J. E. Jackson, *Chem. Rev.* **101**, 1963, 2001.

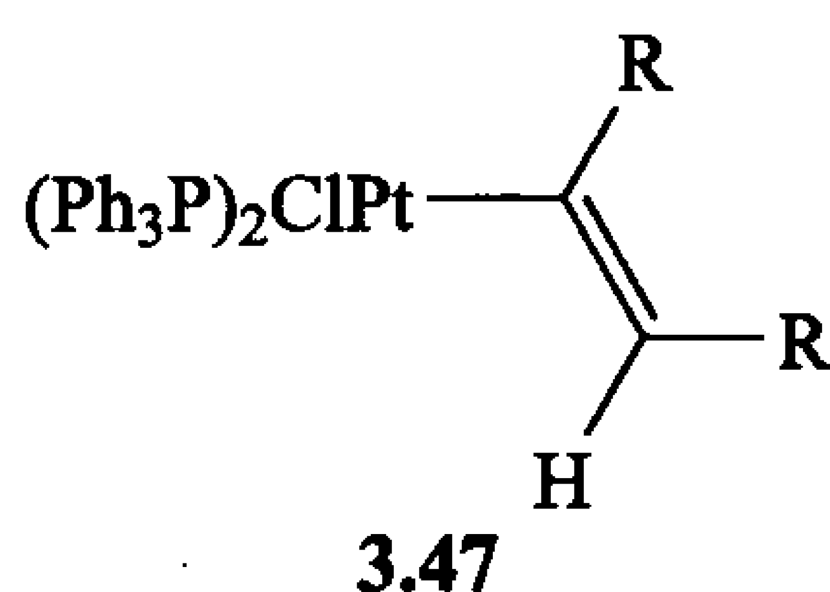
[15] G. E. Ball, C. M. Brookes, A. J. Cowan, T. A. Darwish, M. W. George, H. K. Kawanami, P. Portius, J. P. Rourke, *Acad. Sci. USA* **104**, 6927, 2007.

[16] E. Clot, C. Megret, O. Eisenstein, R. N. Perutz, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 8350, 2006.

[17] H. E. Bryndza, L. K. Fong, R. A. Paciello, W. Tam, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 1444, 1987.


## 练习题

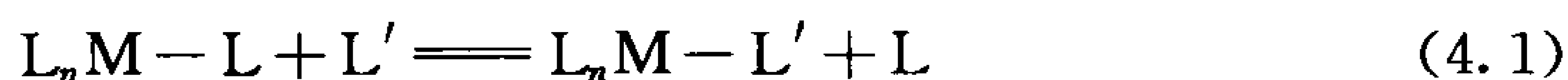
1. $[Pt(Ph_3P)_2(RC{\equiv}CR)]$与 HCl 反应生成 **3.47**，其中烯烃产物中的 H 与金属处于 endo 结构，请给出一个机理来解释这一过程。
2. 你认为一个后过渡金属氢化物与 $CH_2{=}CF_2$ 发生插入反应时，从哪个方向进行可以得到最稳定的产物？




3. 以 $IrClL_3$、LiMe 和 MeCl 为原料，请设计一个有效的方法制备 $IrMe_3L_3$。
4. 给出三个结构尽可能不同的烷氧基，然后检验用此来形成一系列稳定的金属衍生物，如 $Mo(OR)_6$ 类型的分子。你认为在 $CpFe(CO)_2(OR)$ 中 O 原子处是直线形的还是弯曲的，并给予解释？
5. $H_2Fe(CO)_4$ 和 $ReH_9^{2-}$ 的价电子数是多少？如果这些物种中含有一个非经典结构，它们的电子数会改变吗？
6. 如果 X＝H 而 Y 没有孤对电子，为什么 X—Y 型配体和过渡金属只能形成二电子三中心结构？（提示：可考虑假如 X 和 Y 是非氢基团时可能出现的其他结构）
7. 氧化金属有时会促进还原消除的发生，请解释为什么？
8. 已知 $d^8$ 平面四边形结构的 HOMO 轨道出现在 $d_{z^2}$ 轨道，请推测 $NiPh_2L_2$ 中的芳基的旋转构象异构体是电子上有利的还是空间位阻上有利的？
9. 请给出下列化合物的价电子数、金属氧化态以及 $d^n$ 结构：$L_3Ru(\mu\text{-}CH_2)_3RuL_3$，$[(CO)_5Cr(\mu\text{-}H)Cr(CO)_5]^-$ 和 $WMe_6$。
10. MeCHMgBr 和 $IrClL_3$ 反应生成 $IrHL_3$，解释为什么会发生此反应并给出生成的产物。
11. 16e 金属氢化物可以催化转化 1-丁烯为 2-丁烯，请给出一个合理的机理，用 [M]—H 表示催化剂。18e 金属氢化物能够进行这个反应吗？

# 第 4 章　羰基配合物、膦配合物以及配体取代反应

我们首先考察羰基配合物、膦配合物及其他相关的物种作为配体是如何进行配位的，然后讨论在取代反应中一个配体取代另一个配体的途径。式 4.1 特别适用于经典的取代反应，即叔烷基膦 $PR_3$取代金属羰基配合物的 CO。该反应包含的原理在后文中特别重要，如在催化反应中。



$$L_nM-L+L' \rightleftharpoons L_nM-L'+L \quad (4.1)$$

## 4.1　CO、RNC、CS 及 NO 的金属配合物

1884 年，Ludwig Mond 的一个偶然发现为镍精制工业带来重大进展。他发现部分镍阀门会被一氧化碳气体侵蚀，于是特意将镍粉放在一氧化碳气流中加热，制备得到了一个易挥发的化合物，即 $Ni(CO)_4$，这就是首个金属羰基化合物。Mond 的制备过程就是基于上面的事实：分离得到的羰基化物可通过再次加热分解得到纯的镍。这个结果给 Kelvin 留下了深刻的印象，他评论 Mond“为镍插上翅膀”。

与烷基不同，CO 含有碳氧多重键，是一个不饱和配体。正如我们在 1.6 节中看到的，此类配体是软配体，因为它们能够通过反馈的方式接受金属的 $d_\pi$ 电子，也就是说，此类配体是 $\pi$ 电子受体。相对于 $\sigma$ 电子给体的硬配体，它们通常也是 $\pi$ 电子给体（如 $H_2O$、烷氧基）。CO 可以为观众配体，也可以为演员配体。

我们首先来看前线轨道，金属 M 的前线轨道为 $d_\sigma$ 和 $d_\pi$ 轨道，配体 L 的前线轨道为 C(孤对电子)和 CO($\pi^*$)，它们主宰着 M—L 的成键。游离的 CO 电子结构如图 4.1a 和 4.1b 所示。我们从 $sp$ 杂化的 C 和 O 开始讨论，每个原子单电子占据的 $sp$ 轨道和 $p_z$ 轨道分别形成一个 $\sigma$ 键和一个 $\pi$ 键。此时，C 原子还有一个空的 $p_y$ 轨道，而 O 原子还有一个填有 2 个电子的 $p_y$ 轨道，因此只有将 O($p_y$)轨道上的一对孤电子转移给 C($p_y$)轨道上形成配价键时，第二个 $\pi$ 键才能形成，这种电子转移导致分子内 $C^-$—$O^+$ 极化现象的产生。然而，由于氧原子的电负性比碳原子更高（$C^+$—$O^-$），上述分子内引起的三个成键轨道的部分极化几乎恰好被抵消了。因此，游离的 CO 以叁键形式存在，且其静电偶极距接近于零。

图 4.1c 是 CO $\pi_z$ 键的分子轨道图。O 的电负性比 C 的电负性大得多，O($p_z$)轨道的能量比 C($p_z$)轨道的能量低很多。因为 CO($\pi$)轨道的能量更接近于 O($p_z$)，因此形成的 C—O $\pi$ 键拥有更多的 C($p_z$)特征。所以这个 $\pi$ 键的极化朝向

O;相反地,CO($\pi^*$)键的极化则朝向 C。一个普遍规律就是:反键轨道的极化方向和成键轨道的极化方向相反。最终的 CO 分子根据价键理论可表示为图 4.1d(上)的结构。

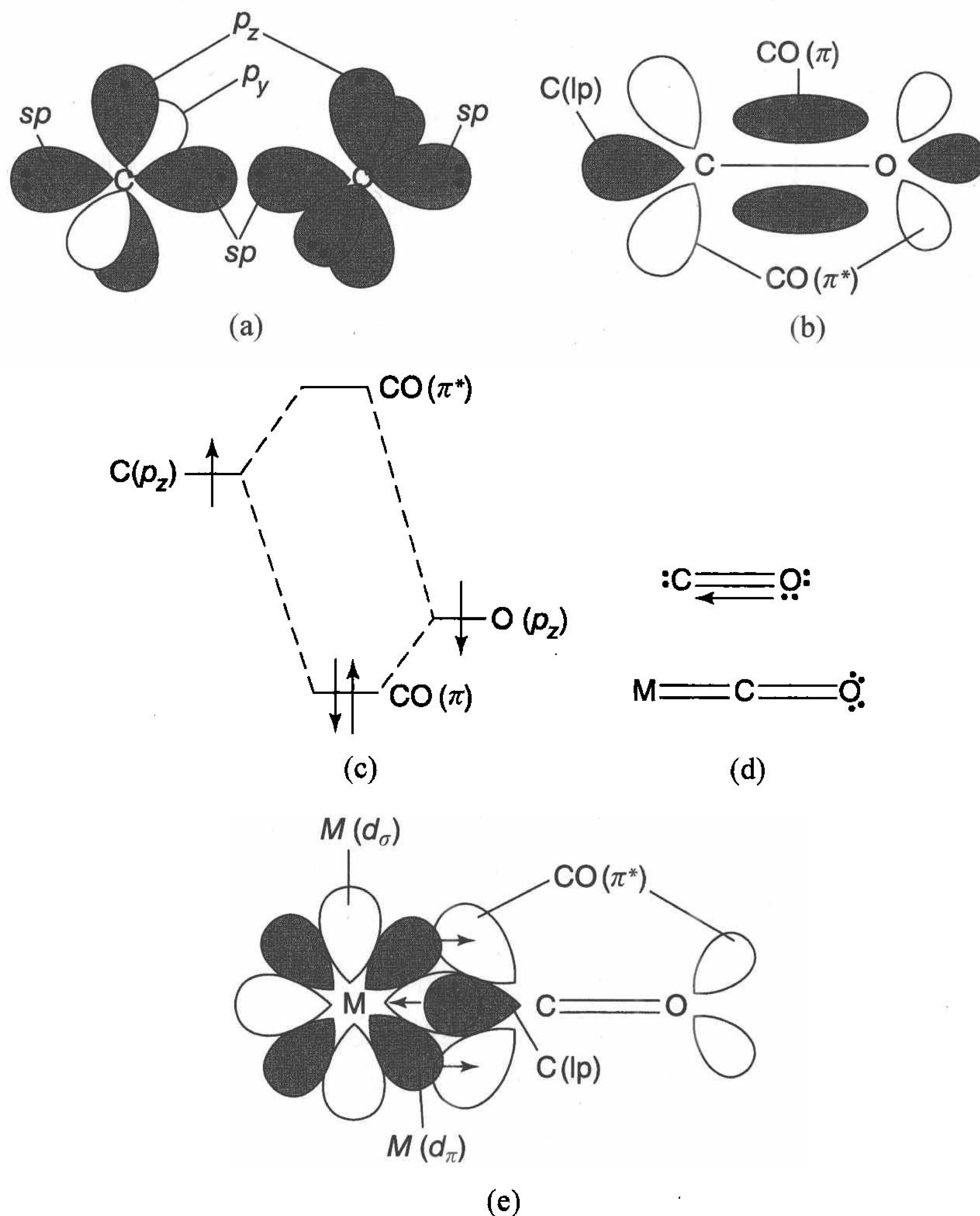


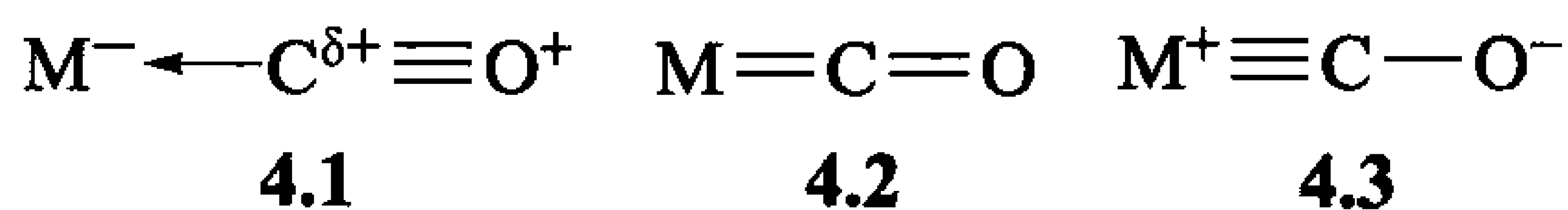

图 4.1　CO 和羰基金属配合物的电子结构。阴影代表已占轨道。(a)和(b)表示 C 和 O 组成 CO,每个原子有两个 $p$ 轨道和两个 $sp$ 杂化轨道。(a)中黑点代表占据 C 和 O 原子轨道上的电子。(b)只显示两个相互垂直 $\pi$ 轨道中的一个。(c)CO 的 $\pi$ 键的分子轨道示意图。(d)CO 和 MCO 片段的共价键模型。(e) MCO 片段的分子轨道图。再强调,图中只显示两个相互垂直 $\pi$ 轨道中的一个

图 4.1e 是金属配合物中 M—CO 的成键方式,C($sp$)轨道将其孤对电子的 2 个电子提供给 M($d_\sigma$) 空轨道,这样使得金属增加了 2e,同时没有对 CO 的键产生

多大影响。已填满电子的 M($d_\pi$)轨道将其电子反馈给 CO 的 $\pi^*$ 键，此过程使 M—C的键级升高，C—O 的键级降低，因为向任何一个 $\pi^*$ 填充电子都将削弱其相应的 $\pi$ 键的强度。如果反馈键足够强，M—C 键的强度能够从单键上升到双键的程度，CO 键将会由叁键削弱至双键，得到如价键理论所表述的图 4.1d(下)结构。

金属与 CO 的碳原子成键而不是与氧原子成键的现象并不奇怪，因为配体的 HOMO 是 C 上的孤对电子而不是 O 上的孤对电子；原因是氧原子电负性更大，其轨道能量更低。此外，CO($\pi^*$)的 LUMO 轨道极化指向碳原子，因此M—CO形成 $\pi$ 键时金属与 CO 的碳(不是氧)轨道重叠最为理想。CO 对 M$\sigma$ 的供电子，降低了碳原子的电子云密度，而反馈作用同时增加了 CO 中的 C 和 O 的电子云密度，这是因为 CO($\pi^*$)同时具有 C 和 O 的性质。其结果导致参与配位的 C 原子变得更显正电，而氧原子更显负电。也就是说，CO 在与金属配合过程中发生了极化。

金属诱导的极化在化学上活化了 CO 配体，使得 CO 中的 C 对亲核试剂更加敏感，而 O 原子对亲电试剂更加敏感。这种极化会因为受到金属原子上其他配体和配合物的净电荷的影响而得到调节。在 $L_nM(CO)$中，如果 L 是良好的 $\pi$ 酸或者配合物是阳离子，如 $MO(CO)_6$或 $MO(CO)_6^+$，则 CO 中的 C 具有独特的 $\delta^+$ 性质，这是因为 CO 对金属的 $\sigma$ 供电子能力的增加消耗了金属对 CO 的反馈作用。如果 L 是良好的给电子体或者配合物是阴离子型的，如 $Cp_2$(CO) 或 $[W(CO)_5]^{2-}$，则有利于金属的反馈作用，CO 中的 C 将失去上述的 $\delta^+$ 性质，但是 CO 中的 O 具有明显的 $\delta^-$ 性质。这种变化可以用共价键理论解释，如 **4.1** 所示，CO 的完全供电子体极限结构经由 **4.2** 和 **4.3** 表示的 $\pi_x^*$ 和 $\pi_y^*$ 全部参与金属反馈作用的极限结构的过程来完成。任何一种极限结构都不是其存在的真实结构，但是每一种极限结构都对真实结构有不同的贡献。一般而言，极化效应是决定不饱和配体反应性的重要因素，已经发现 CO 的这种效应也出现在其他物种之中，只是由于特定配体化学性质产生了细微差别。值得注意的是，在共价键模型 **4.1**～**4.3** 中，CO 的电子数是 2。所有共振式都含有相同的电子数。




通过红外光谱，可以发现 **4.1** 和 **4.3** 之间的 CO 是连续的。因为 **4.3** 中 CO 的键能较 **4.1** 的低，组分 **4.3** 对真实结构贡献越大，发现的 CO 伸缩振动频率[$\nu$(CO)]就越低，$\nu$(CO)的正常值是 1820～2150 cm$^{-1}$。分子轨道理论也能得到同样的结论。当金属对 CO 的反馈 $\pi$ 键变得更重要时，我们认为是 C=O $\pi$ 键的一个反键轨道使 CO 键变长变弱。CO 伸缩带的高强度，部分是由于键的极性，表明 IR 光谱是很有用的。通过 $\nu$(CO)带所处的位置，我们可以分辨一个金属是否是一个好的 $\pi$ 键。从光谱带的数量和类型，我们可以推断 CO 的数量及其立体化学构

型(见第 10 章)。

当 CO 与一个很弱 $\pi$ 电子给体的金属成键时,**4.1** 式对成键贡献最大,由于金属对配体的反馈作用弱,其 $\nu$(CO)较高。有些甚至出现在类似于游离态 CO 的 $\nu$(CO) 2143 $cm^{-1}$高能处,甚至 $d^0$ 金属都可以与 CO 键合。例如,较常见的 $d^0$ Ti(IV)羰基化合物$[Cp_2Ti(CO)_2]^{2+}$,其 $\nu$(CO)在 2099～2119 $cm^{-1}$[1]。一个 $\pi$ 供电子能力最弱的例子是$[Ir(CO)_6]^{3+}$,其 $\nu$(CO)分别是 2254 $cm^{-1}$、2276 $cm^{-1}$、2295 $cm^{-1}$。$[IrCl(CO)_5]^{2+}$的 X 衍射结构验证了 **4.1** 中长的 M—C 键[2.02(2) Å]和短的C—O键[1.08(2) Å][2]。目前,已知的最高氧化态的羰基配合物是反式$[OsO_2(CO)_4]^{2+}$,其 $\nu$(CO)为 2253 $cm^{-1}$[2]。阴离子配合物[例如$[Ti(CO)_6]^{2-}$的 $\nu$(CO)为 1747 $cm^{-1}$]和含有一个单独 CO 及非 $\pi$ 电子受体配体的配合物{例如,$[ReCl(CO(PMe_3)_4)]$的 $\nu$(CO)为 1820 $cm^{-1}$}的 $\nu$(CO)都很低。这表明配合物中的 M—C 键短,而 C—O 键长。

尽管 **4.1～4.3** 展示了 CO 成键的三种理想结构,但这三种结构中没有一种结构能够代表真实的情况。因此,羰基配合物在金属有机化学中的结构表达形式较为灵活。通常,M—CO 和 M—C═O 表达式用的较多。无论选择何种图式表达,以上的键连方式还是适用的。

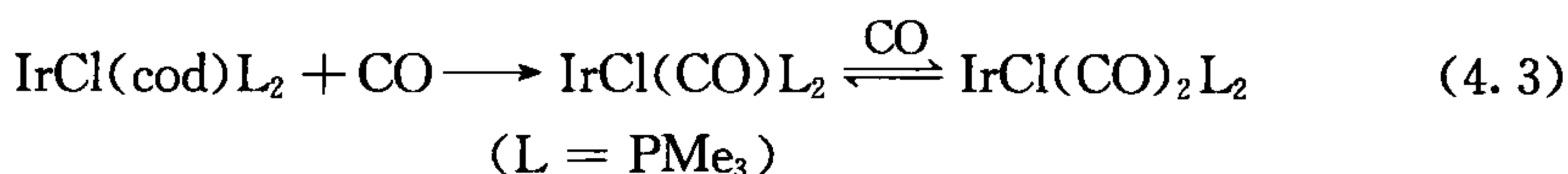
### 4.1.1 CO 配合物的制备

式 4.2～4.7 列举了几个典型的例子。

(1) 由 CO 和低价态金属化合物制得



$$Fe \xrightarrow{CO,\ 200\ atm,\ 200℃} Fe(CO)_5 \qquad (4.2)$$

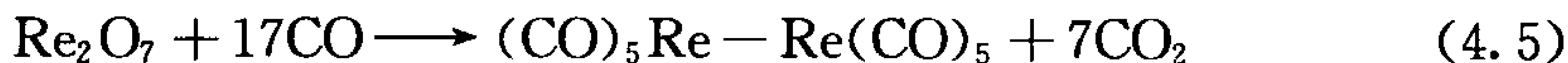


$$IrCl(cod)L_2 + CO \longrightarrow IrCl(CO)L_2 \overset{CO}{\rightleftharpoons} IrCl(CO)_2L_2 \qquad (4.3)$$
$$(L = PMe_3)$$

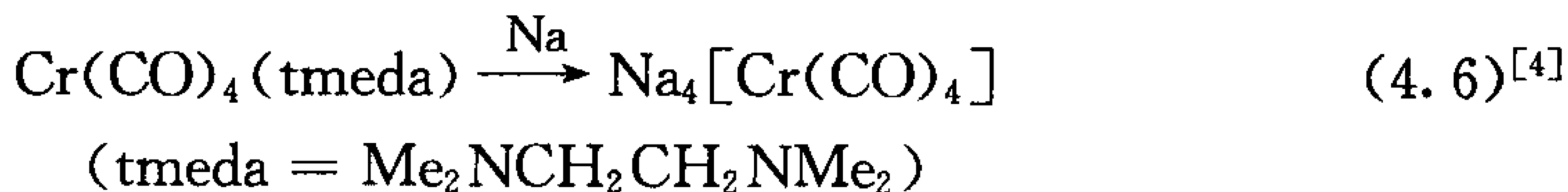
(2) 由 CO 和一个还原剂(还原羰基化)制备[3,4]



$$NiSO_4 + CO + S_2O_4^{2-} = Ni(CO)_4 \qquad (4.4)^{[3]}$$

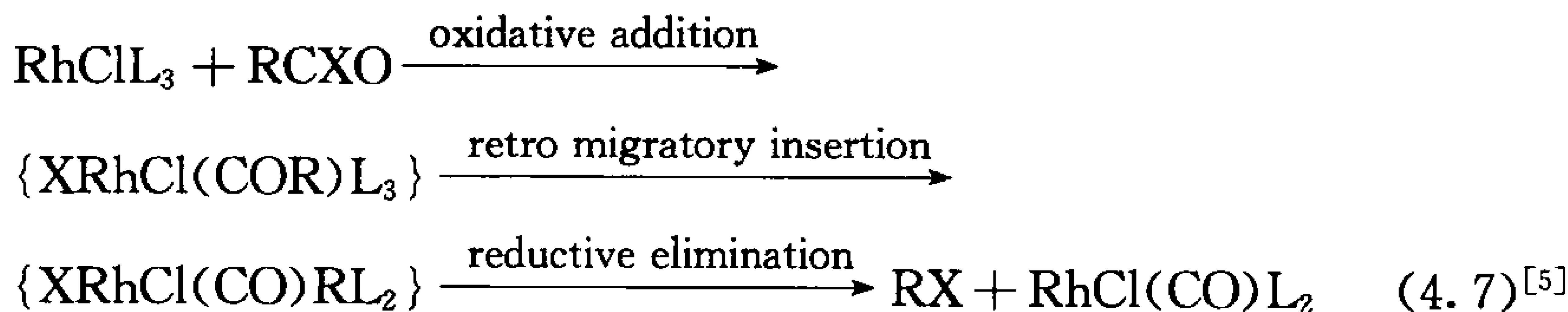


$$Re_2O_7 + 17CO \longrightarrow (CO)_5Re-Re(CO)_5 + 7CO_2 \qquad (4.5)$$



$$Cr(CO)_4(tmeda) \xrightarrow{Na} Na_4[Cr(CO)_4] \qquad (4.6)^{[4]}$$
$$(tmeda = Me_2NCH_2CH_2NMe_2)$$

(3) 由一个活泼的羰基有机化合物和一个低价态的金属物种制备[5]



$$RhClL_3 + RCXO \xrightarrow{\text{oxidative addition}}$$
$$\{XRhCl(COR)L_3\} \xrightarrow{\text{retro migratory insertion}}$$
$$\{XRhCl(CO)RL_2\} \xrightarrow{\text{reductive elimination}} RX + RhCl(CO)L_2 \qquad (4.7)^{[5]}$$




第一种方法(式 4.2 和式 4.3)需要金属处于还原态,因为只有 $\pi$-碱性金属才能与 CO 成键。如果原料是高价态的配合物,则首先需要将其还原,如第二种方法。式 4.5 描述了 CO 稳定 M—M 键的趋势,不仅因为 CO 体积小而且配位后金属的净电荷与块状金属电荷相似。在这种情况下,所得产物中不含桥羰基,二聚物是由 M—M 键相连。如式 4.6 所示,由于羰基是较强的 $\pi$ 电子受体,同时羰基上的 O 可以起到分散负离子的作用,羰基可以稳定多负离子物种。配合物 $Na[Cr(CO)_4]$的负电荷,以及 $Na^+$ 与羰基的 O 形成 M≡C—ONa 的共振式(**4.3**)都使其 $\nu$(CO)非常低(1462 $cm^{-1}$)。

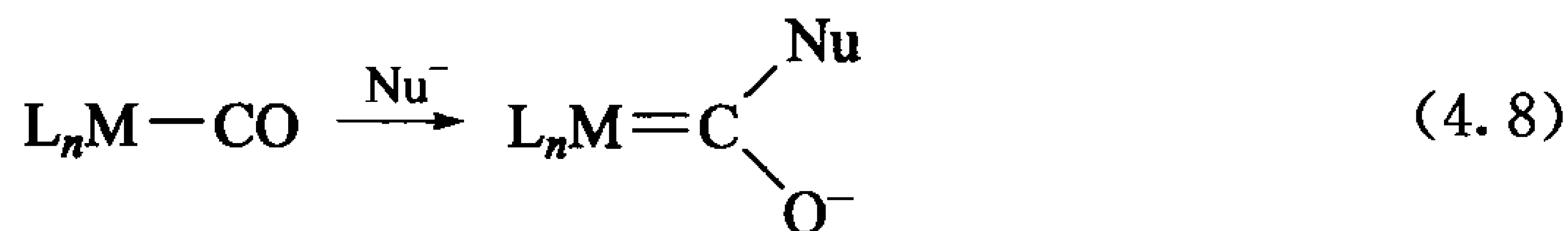
第三种合成路线包括从有机物攫取 CO。这种反应可以发生在醛、醇甚至是 $CO_2$中。例如,在式 4.7 中,此反应需要 3 步;第二步是插入迁移反应的逆反应。在给定的条件下,这个反应成功的部分原因是形成了热力学稳定的羰基产物,使低价态金属配合物更稳定。此反应的第一步是醛 C—H 键的氧化加成反应。由于通过金属去断裂 C—C 骨架很难,因此酮($R_2CO$)不易发生这种反应。

CO 是一个体积小,配合能力强的高场配体,因此 CO 形成的配合物往往都是 18e 的饱和体系。也就是说,金属羰基配合物与金属氢化合物易于形成 18e 饱和体系。

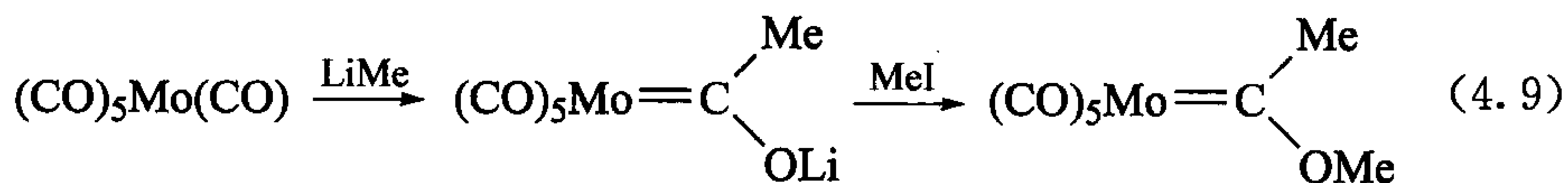
### 4.1.2 金属羰基配合物的反应

式 4.8～4.13 列举了几种典型的金属羰基配合物的反应。这些反应的发生取决于成键 CO 的极化,同时共配位配体及电荷变化引起的改变也很重要。例如,反应类型(1)和(3)是通过 CO 中 C 的亲电性引发的,而反应类型(2)是由 CO 中 O 的亲核性促成的。

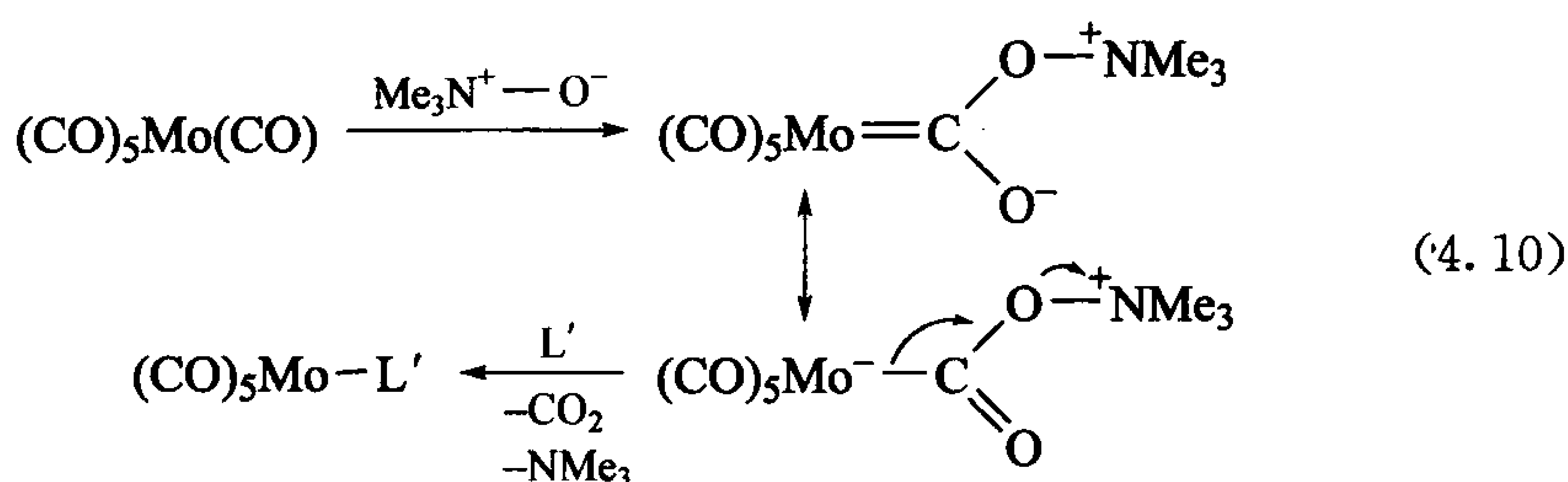
(1) 碳上的亲核进攻:




(4.8)

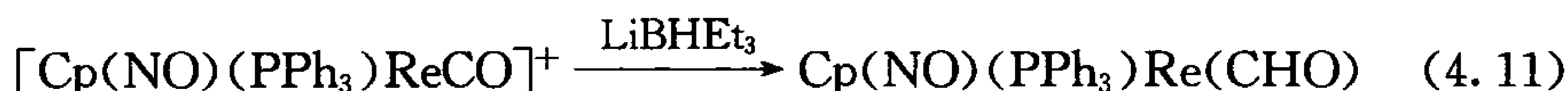



(4.9)




(4.10)

这些反应生成了卡宾配合物(见第 11 章)或类卡宾中间体。一般而言,配合能力弱的配体无法直接取代配合能力强的配体,式 4.10 所示的反应是一个少见的反应类型,配合能力强的 CO 从金属配合物中离去,在金属上形成一个空位。此空位接受另一个配合能力弱的配体形成新的配合物,通过这种方式,配合能力弱的配体 L′可以取代配合能力强的 CO。



$$[Cp(NO)(PPh_3)ReCO]^+ \xrightarrow{LiBHEt_3} Cp(NO)(PPh_3)Re(CHO) \quad (4.11)$$

如式 4.11 所示,$H^-$ 是一个 2e 试剂,它不能进攻具有 18e 的铼,但 $H^-$ 进攻 CO 中的碳原子可形成少见的甲酰基配体,此配体在将 CO 还原成 MeOH 的反应中极为重要。配合物之所以稳定,是因为金属配位已达饱和的 18e 体系,无法重排成氢酰基配合物。

(2) 氧上的亲电进攻:



$$Cl(PR_3)_4Re{—}CO \xrightarrow{AlMe_3} [Cl(PR_3)_4Re{—}CO \rightarrow AlMe_3] \quad (4.12)$$

因为 $H^+$ 是一个零电子的试剂,Re 羰基配合物的质子化反应往往发生在金属上,但是对于体积较大的酸,$AlMe_3$ 则优先与 CO 中的氧连接。

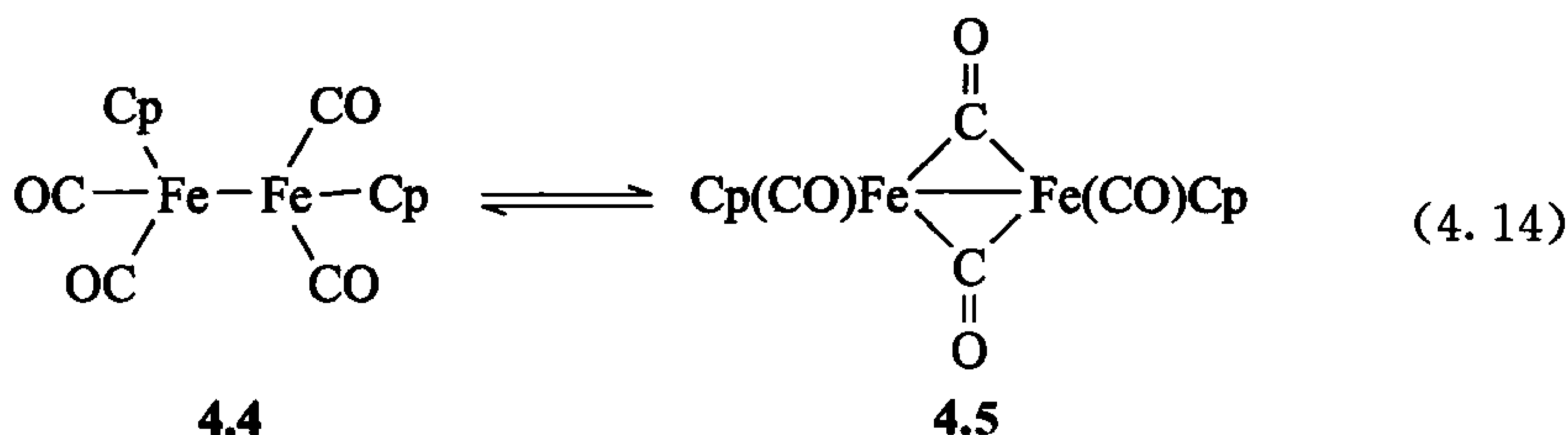
(3) 最后是迁移插入反应。我们来看 3.3 节,由于 3e 的(Me)(CO)配体转化为 1e 的(COMe)配体,这样就使得金属留下 2e 的空位,于是 2e 的 $PMe_3$ 配体填补这个空位形成产物。



$$MeMn(CO)_5 \xrightarrow{PMe_3} (MeCO)Mn(CO)_4(PMe_3) \quad (4.13)$$

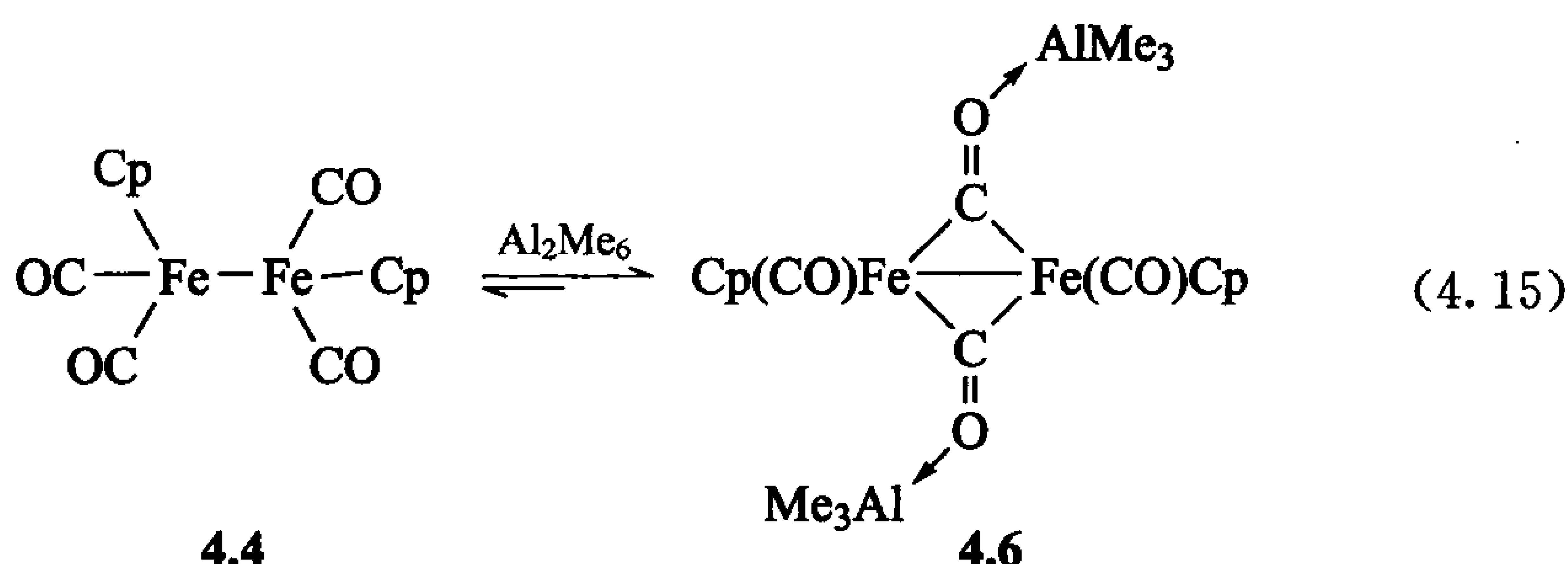
### 4.1.3　桥羰基

羰基有很强的连接两个金属的趋势(如 **4.4** ⇌ **4.5**)。



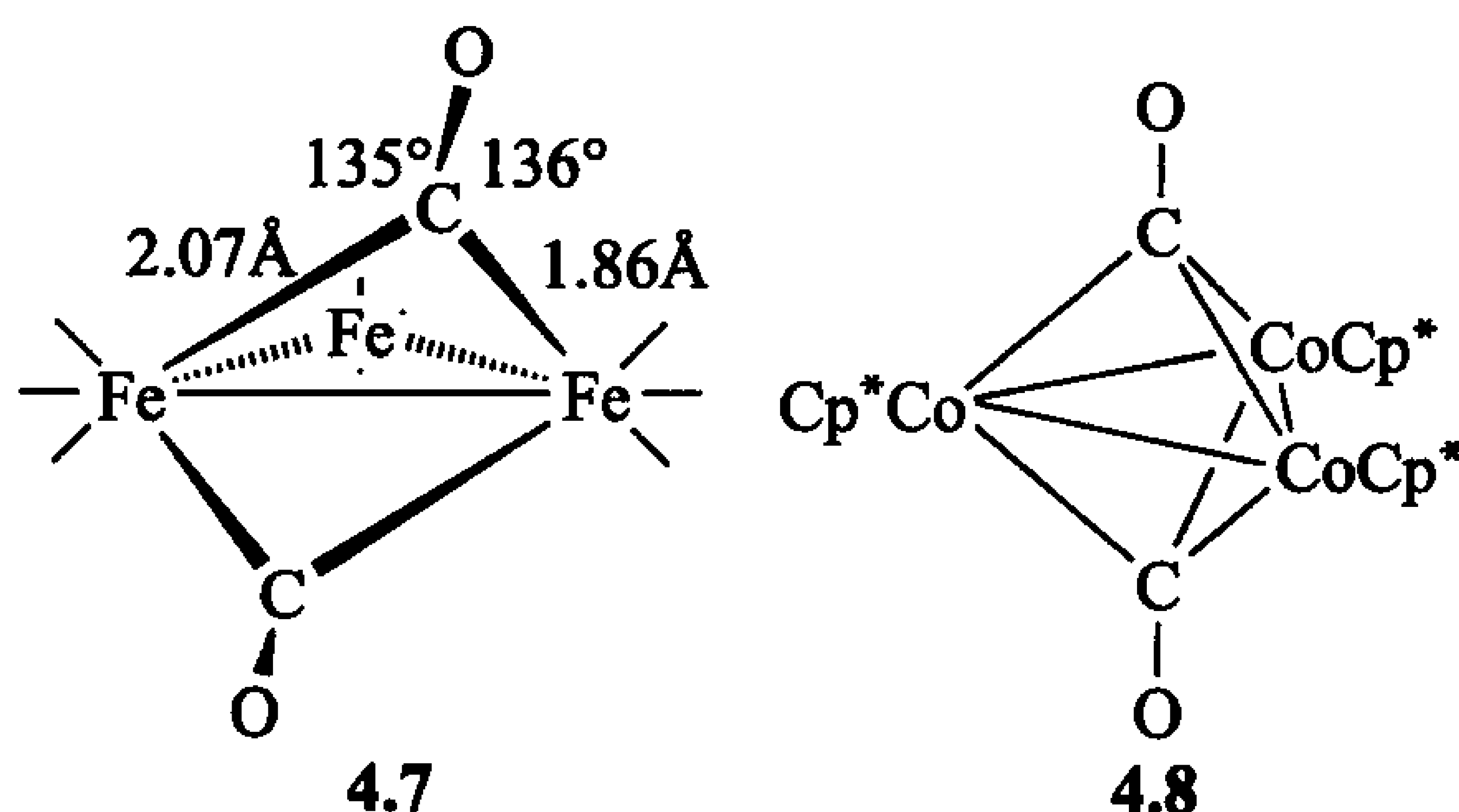

(4.14)

在 **4.4** 至 **4.5** 的整个过程中，金属配合物的电子总数没有改变。在 **4.4** 中 CpFe(CO)通过 M—M 键相连，每个金属彼此提供一个电子，每个末端 CO 为金属提供两个电子，因此每个金属的电子数为 15。同样地，在 **4.5** 中，一个桥羰基 ($\mu^2$-CO)为每个金属各提供一个电子，每个金属彼此提供一个电子。桥羰基不完全等同于普通的酮羰基，因为它总是伴随着 M—M 键而存在。桥羰基的红外伸缩频率 $\nu$(CO)值是 1720～1850 $cm^{-1}$。由于桥羰基受到了第二个金属的进攻，桥 CO 上的氧要比末端 CO 的氧具有更强的碱性。一个非常好的例子就是，路易斯酸与桥羰基的 O 可以形成牢固的键，使得式 4.15 的平衡向 **4.6** 生产的方向移动。许多不同金属都具有类似$[CpM(CO)_x]_2$的结构。




(4.15)

半桥羰基不完全等同于末端羰基，也不完全等同于桥羰基，而是介于二者之间。在金属有机化学中这是很常见的现象。一个稳定中间体的性质往往介于两种不同类型的键之间。当反应由一种成键类型转化为另外一种时，则表示成键类型间相互转化的行为被终止。以 **4.7** 为例，每个半桥羰基 CO 都有弯曲的趋势，以便第二个金属原子接近。

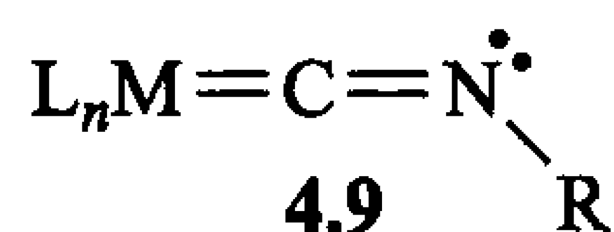



在一些金属簇化合物中存在有三重甚至四重桥羰基，如$(Cp^*Co)_3(\mu^3\text{-}CO)_2$ (**4.8**)。这些桥羰基的伸缩频率 $\nu$(CO)在 1600～1730 $cm^{-1}$。

### 4.1.4 异腈

许多不饱和的 2e 配体的性质类似于 CO。具有低电负性的 RN 片段取代 CO 中的 O 得到比 CO 供电子能力强的异腈 RNC。它能够更好地稳定阳离子和高价

态的化合物，如$[Pt(CNPh)_4]^{2+}$，CO 则无法形成类似上面的化合物，相反，异腈较 CO 难于形成桥联配合物。异腈中的碳易受亲核进攻得到氨基卡宾化合物（式 11. 3），具有更强的迁移插入趋势。与 CO 不同，配合物中的 CN 伸缩频率往往较游离 CN 的低。C 上的孤对电子在 CO 中几乎未参与成键（C—O 键），而在 CN 中 C 上的孤对电子更多地参与 C—N 反键轨道。碳的一对孤对电子贡献给金属，这对 $\nu$(CO)的影响不大，但使 $\nu$(CN)增加。反馈键可以使得 $\nu$(CO)和 $\nu$(CN)降低。由于 $\sigma$ 键和 $\pi$ 键的共同作用，弱的 $\pi$ 给电子金属使 $\nu$(CN)增加，如 Pt(II)。相反，强的 $\pi$ 给电子金属使 $\nu$(CN)降低，如 Ni(0)。有些例子如 NbCl(CO)(CNR)$(dmpe)_2$，其金属对异腈的反馈作用很强，使原本线形的配体在 N 上发生弯曲（129°～144°），说明其共振式构型以 **4.9** 为主。在此弯曲的配体中，其 M—C 键也是异常的短（与 Nb—C 单键键长 2. 32 Å 相比，其键长只有 2. 05 Å），$\nu$(CN)也异常低[线形的 $\nu$(CN)约为 2100 $cm^{-1}$，而此处的 $\nu$(CN)为 1750 $cm^{-1}$]。异腈的恶臭气味可能是由于它与人类鼻子内部起接受作用的金属离子相互作用[5]。




### 4. 1. 5　硫代羰基(CS)

游离态的 CS 在－160℃以上是不稳定的，而 CS 以配体的形式存在于一些配合物中是很常见的，如 $RhCl(CS)(PPh_3)$（式 4. 16）和$Cp(CO)Ru(\mu^2\text{-}CS)_2RuCp(CO)$，但是到目前为止还未发现只含有 CS 一种配体的配合物 $M(CS)_n$。金属配合物中的 CS 往往来自 $CS_2$ 或是将金属配合物中的 CO 基团转变为 CS。可能是由于第二周期元素（如 S）较难形成双键，类似于 **4. 3** 的 $M^+\equiv C—S^-$ 对于 MCS 更重要（相对于 **4. 3** MCO∶），所以 MC 键趋向于更短，CS 是一个比 CO 更好的 $\pi$ 电子受体。也许因为如此，在 CO 和 CS 共存的配合物中 CO 更容易被取代。



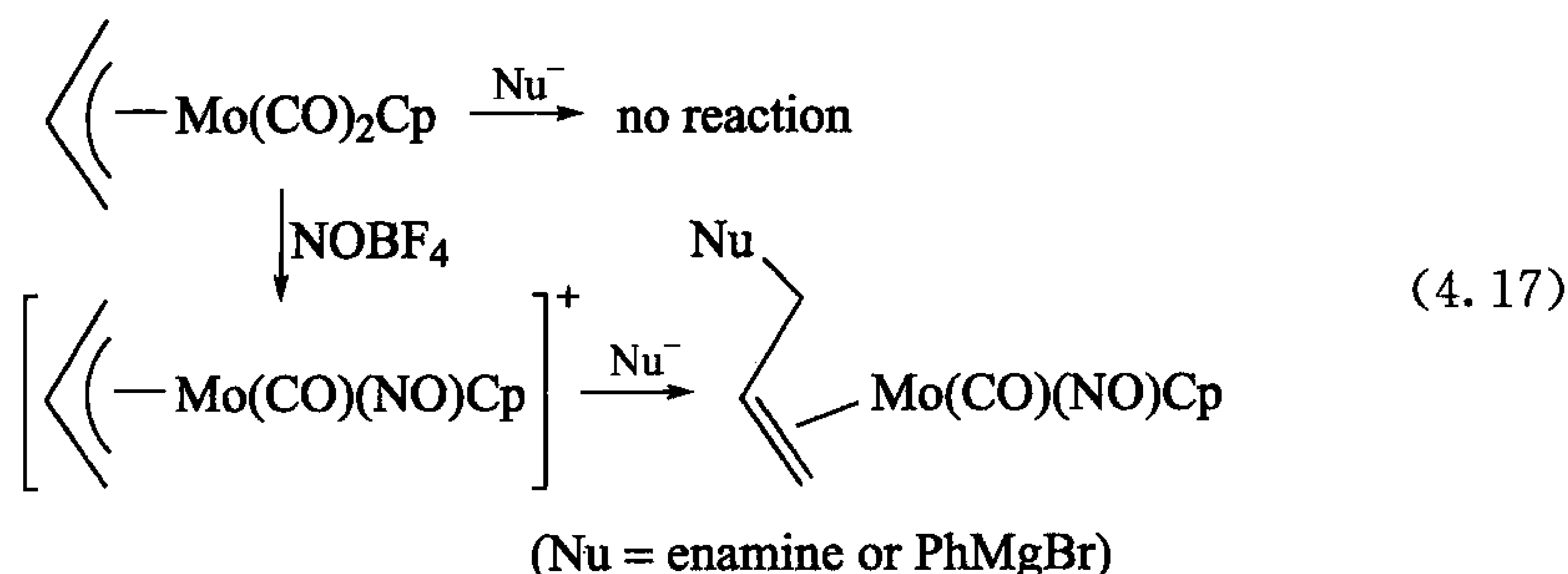
$$RhCl(PPh_3)_3 \xrightarrow{CS_2} trans\text{-}RhCl(CS)(PPh_3)_2 + SPPh_3 \qquad (4.16)$$

典型游离态 CS 的 $\nu$(CS)是 1273 $cm^{-1}$，$M_3(\mu_3\text{-}CS)$的 $\nu$(CS)处于 1040～1080 $cm^{-1}$，$M_2(\mu_2\text{-}CS)$的 $\nu$(CS)处于 1100～1160 $cm^{-1}$，M—CS 的 $\nu$(CS)处于 1160～1410 $cm^{-1}$。

### 4. 1. 6　亚硝酰基[6]

NO 配合物或亚硝酰基往往是由 $NO^+$ 制得的，如来自$[NO]BF_4$。$NO^+$ 是以线形的方式存在的，它与 CO 拥有相同的电子数。正离子及氮的高电负性使得 $NO^+$ 的 $\pi$ 电子接受能力较 CO 强，是一个更好的 $\pi$ 电子受体。如式 4. 17 所示，$NO^+$ 能够取代配合物中的 CO，$NO^+$ 具有更强的吸电子能力使得它易受烯丙基的亲核进

攻，而双羰基配合物不发生此反应。与 CO 相似，$NO^+$ 也是 2e 配体。NO 以弯曲形式存在的情况很少见，此时的 NO 被认为是以阴离子配体 $NO^-$ 的形式存在。

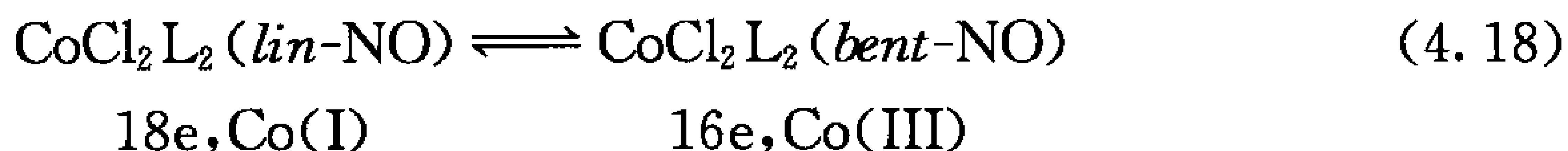


(4.17)

线形的 NO 可认为是 3e 试剂，通过提供一个电子给金属形成一个 2e 配体 $NO^+$ 来使金属氧化态降低一个单元。以 W(*lin*-NO)$_4$ 为例（*lin* 代表线形）。假如把线形 NO 以 $NO^+$ 的形式转移出去，可以得到 $d^{10}$W(-IV)。如果我们用 W(0) 的 6 个电子加上 4 个 NO 分子提供的 12 个电子可以得到 18 个电子。

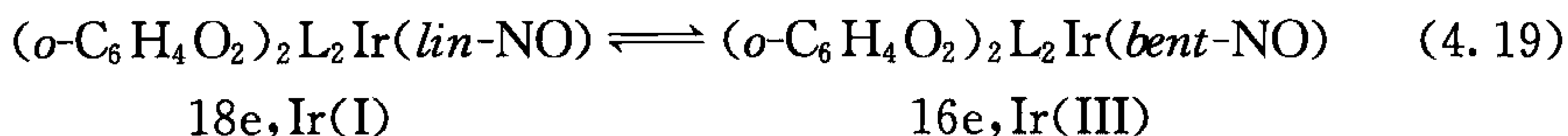
来自 Co(I) 和 Ir(I) 的 2e 能够使得线形 NO 转变成弯曲形的 NO(*bent*-NO) 结构，式 4.18 和式 4.19 展示了其内氧化还原反应。作为一个 X 配体的弯曲形 NO 可以使金属氧化态升高一个单位。式 4.18 和式 4.19 中的产物 Co(III) 和 Ir(III) 都是 16e 结构，是由于 $LXNO^+$ 转变成一个 X 型的 $NO^-$。正像卤素 X 上的孤对电子可以用来稳定 16e 的金属（见 3.5 节），NO 中 N 原子上的一对孤对电子也有相同的功能，因为含有弯曲形 NO 配合物中的金属往往是 16e 的结构（如果把孤对电子也算在内，也可以认为金属的外层电子含有 18e）。

以 Co 为例（式 4.18），含有线形 NO 配合物的 $\nu$(NO) 是 1750 $cm^{-1}$，弯曲形 NO 的 $\nu$(NO) 是 1650 $cm^{-1}$；遗憾的是，典型的 $\nu$(NO) 介于以上二者之间。这就说明仅凭金属是 18e 结构很难确定一个 NO 到底是线形还是弯曲形结构。若有一个结构具有 20e 构型，如式 4.20 中的 **4.10**，我们才可认为 NO 是弯曲形结构。



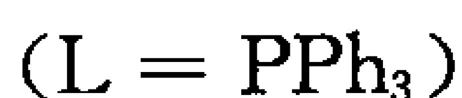
$$CoCl_2L_2(lin\text{-}NO) \rightleftharpoons CoCl_2L_2(bent\text{-}NO) \quad (4.18)$$

18e, Co(I)　　　　16e, Co(III)

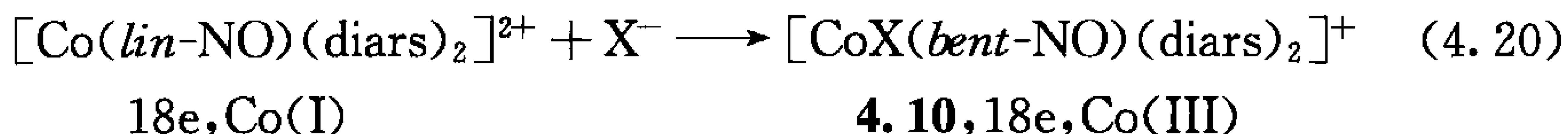


$$(o\text{-}C_6H_4O_2)_2L_2Ir(lin\text{-}NO) \rightleftharpoons (o\text{-}C_6H_4O_2)_2L_2Ir(bent\text{-}NO) \quad (4.19)$$

18e, Ir(I)　　　　16e, Ir(III)



$(L = PPh_3)$



$$[Co(lin\text{-}NO)(diars)_2]^{2+} + X^- \longrightarrow [CoX(bent\text{-}NO)(diars)_2]^+ \quad (4.20)$$

18e, Co(I)　　　　**4.10**, 18e, Co(III)

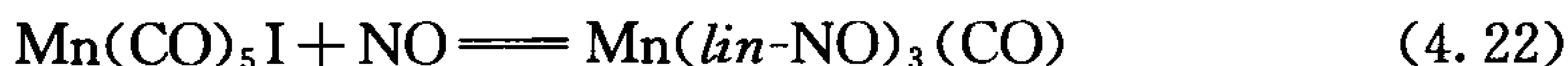
NO 和 CO 都是哺乳动物大脑中重要的信息分子，它们是通过与金属蛋白质中的金属离子受体成键来发挥作用的[7]。

式 4.21～4.25 给出了几种制备含亚硝基配合物的方法。前两种方法描述了

线形 NO 与弯曲形 NO 结构的动态平衡过程。如式 4.21 所示，与大部分配体不同的是，NO 配体取代配合物中的 CO 形成仅由配体 NO 与金属 M 形成的配合物。最后两个例子是应用 $NO^+$ 合成配合物的例子。$NO^+$ 是一个有效的 1e 氧化剂，它能够氧化很多体积大的金属(式 4.24)。但是所形成的高价态的氧化物无法与 NO 成键。



$$Cr(CO)_6 + NO + h\nu = Cr(lin\text{-}NO)_4 \quad (4.21)$$



$$Mn(CO)_5I + NO = Mn(lin\text{-}NO)_3(CO) \quad (4.22)$$

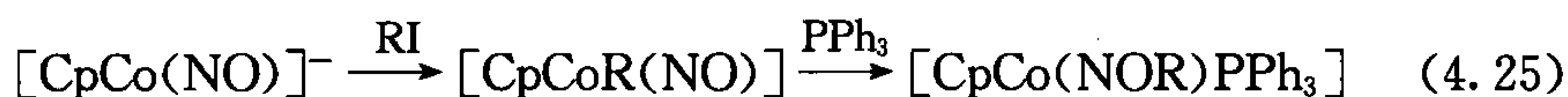


$$IrH_5(PR_3)_2 + NO = (R_3P)(lin\text{-}NO)_2Ir\text{-}Ir(lin\text{-}NO)_2(PR_3) \quad (4.23)$$



$$Pd + 2NO^+ + MeCN = [Pd(MeCN)_4]^{2+} + 2NO \quad (4.24)$$

与 CO 相似，已配位的 NO 能够发生迁移插入反应。



$$[CpCo(NO)]^- \xrightarrow{RI} [CpCoR(NO)] \xrightarrow{PPh_3} [CpCo(NOR)PPh_3] \quad (4.25)$$

### 4.1.7 氰基

作为 CO 等电子体的氰离子($CN^-$)[8]能很好地与一些氢化酶中的活化铁离子配位(见第 16 章)。氰基配合物可以追溯到炼丹术时代，柏林布商 Diesbach 把牛血放在一个铁盆中煮得到一种染料即普鲁士蓝 $K[Fe_2(CN)_6]$，这种染料目前仍在使用。后来才发现这是一种主要含有 $Fe^{II}—C≡N—Fe^{III}$ 结构的配位聚合物。此结构的末端以软的 $Fe^{II}$ 与 CN 中的弱 C 相连。这可以称为历史上最早的金属有机配合物和最早的配位化合物。

在金银矿业中，这些金属是用 KCN 水溶液从矿石中提取出来的。这是因为这些金属可以与 CN 在氧气的作用下形成 $[M(CN)_2]^-$。但是，环境问题促使人类不得不寻找氰基的替代物。



$$4M + 8CN^- + O_2 + 2H^+ = 4[M(CN)_2]^- + 2OH^- \quad (4.26)$$

### 4.1.8 分子氮

分子氮($N_2$)是与生物固氮(把 $N_2$ 转化为氨)有关的一类重要的配体，这将在 6.3 节中详述[9]。它与金属的配位能力较 CO 差很多，因为它是一个弱的 $\sigma$ 电子给体和弱的 $\pi$ 电子受体。

## 4.2 膦及其相关配体

膦类化合物($PR_3$)是一类很重要的配体，很少有配体可以通过系统的可预见的方式改变 R 来调节配体的电子和空间性质，而膦配体就属于此类配体之一。例如，在金属膦配合物中，膦可以与其他多种配体共同存在于金属配合物 $(R_3P)_n M—L$ 中。膦配体也可以稳定配合物中许多让金属有机化学家感兴趣的其他配

体。膦配体更多地表现为一种观众配体而不是演员配体。

膦配体的一个重要的性质就是能够促成催化反应。也许是由于硬度中等及 $\pi$ 电子接受能力适中，膦配体能够稳定一系列金属氧化态。正如第 9 章所述，催化反应通常包含能在单一体系中或两体系之间循环其氧化态的金属。在促成金属有机催化反应的能力中只有环戊二烯及氮杂环卡宾才能与膦配体相提并论。

### 4.2.1 结构与成键方式

与 $NH_3$ 相似，膦化合物中心原子都有一对孤对电子，配体中心可以将这对孤电子提供给金属。与 $NH_3$ 不同，膦化合物也是 $\pi$ 酸，就某种程度而言，其酸性强度取决于配体 $PR_3$ 中的 R 基团。以烷基膦为例，它的 $\pi$ 酸性较弱；而芳基、二烷基胺基、烷氧基化合物的 $\pi$ 酸性较强。$PF_3$ 作为一个极端的例子，它的 $\pi$ 酸性超过 CO。

CO 的 $\pi^*$ 轨道接受金属的反馈电子，而 $PR_3$ 中 P—R 键的 $\sigma^*$ 轨道也起着接受金属电子的作用[10]。图 4.2 描述了金属膦配合物的分子轨道图。R 的电负性越大，R 片段与磷成键的轨道也越稳定(能量越低)。这表明 R—P 键的 $\sigma^*$ 轨道同样越稳定。同时，随着磷对 $\sigma^*$ 轨道的贡献增大，叶状 $\sigma^*$ 轨道伸向金属的部分也增加(两个原子轨道的能级相差越大则其成键轨道的 $\sigma$ 就越稳定，而其 $\sigma^*$ 轨道就越不稳定)。以上两个因素使空的 $\sigma^*$ 易接受金属 M 的反馈电子。一些膦配体的 $\pi$ 酸度由小到大排列如下：



$$PMe_3 \approx P(NR_2)_3 < PAr_3 < P(OMe)_3 < P(OAr)_3 < PCl_3 < CO \approx PF_3$$

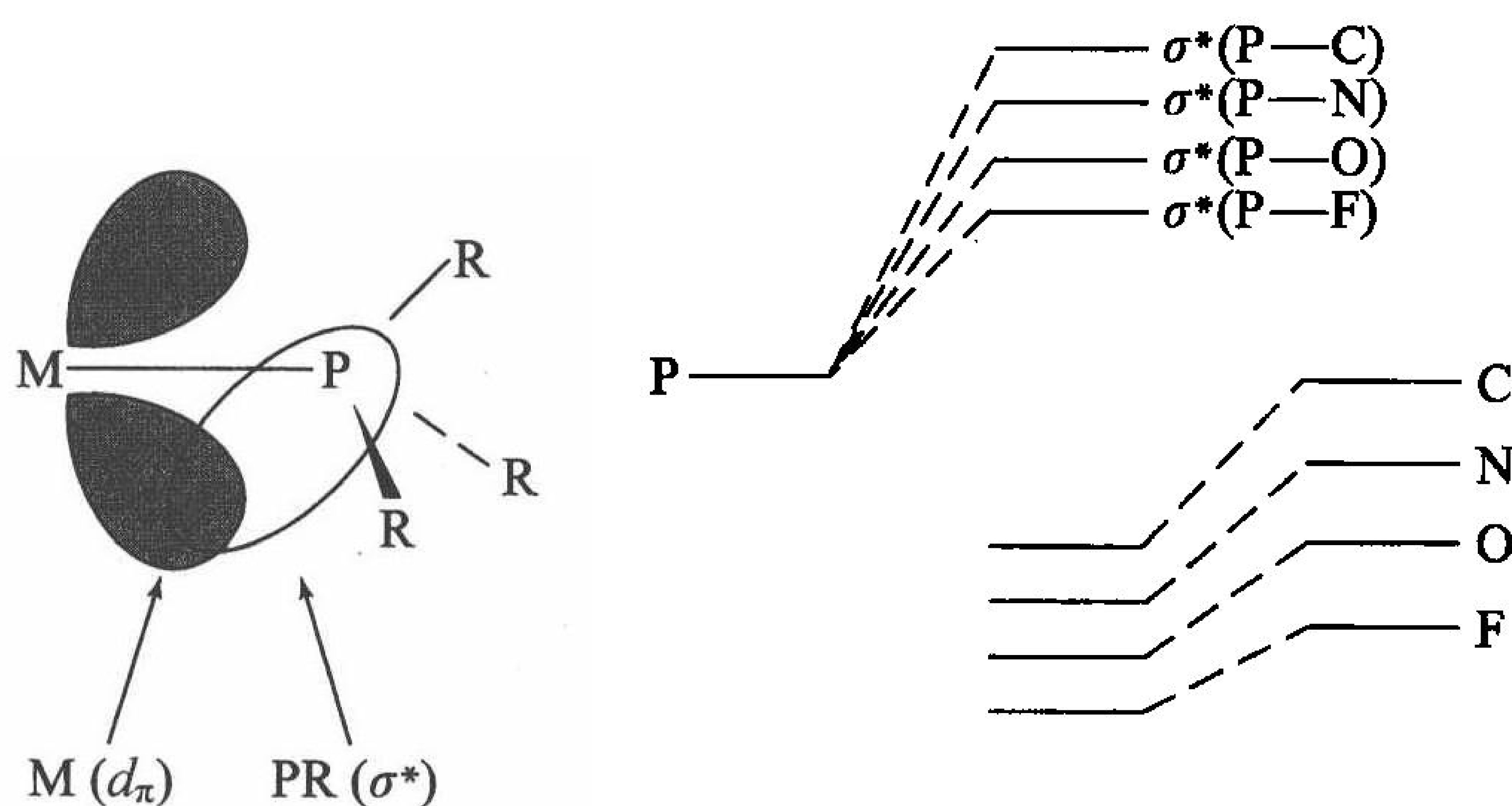



图 4.2 在 $PR_3$ 金属配合物中，空的 P—R $\sigma^*$ 轨道起到受体的作用。当进攻磷的原子的电负性增大时，空的 P—R $\sigma^*$ 轨道更稳定，移动到低能级，是一个更好的从金属获得电子的接受体。阴影代表占据轨道

$P(NR_2)_3$ 实际供电子能力比基于图 4.2 得到的理论供电子能力更强，原因可能是由于 N 原子的孤对电子和金属的 $d_\pi$ 轨道电子都争着为 PR 的 $\sigma^*$ 轨道提供电子。

P—R $\sigma^*$ 被来自金属的反馈电子所占据也表明 P—R 键会稍微变长。实际上,上述的 P—R 键变长现象会被 P—R 键变短所覆盖,原因是 P 向金属提供孤电子对和 P(上的孤对电子)—R(成键电子)排斥力的减弱。为了避免这些复杂的因素,Orpen 比较了两个化合物的晶体结构,如$[(\eta^3\text{-}C_8H_{13})Fe\{P(OMe)_3\}_3]^{n+}$,其中 $n=0$ 或 1。二者的 M—P $\sigma$ 键相似,但配合物中铁离子的 $\pi$ 碱性很弱,金属对膦的反馈作用较弱;这就导致 P—Fe 键变长[差别为(0.051±0.038) Å],而 P—O 键变短[差别为(−0.021+0.003) Å]。另外,和 CO 相似,M—L $\pi$ 键的形成是以其配体上的一个键为代价的。但是对于 P—R,它形成 $\sigma$ 键而不是 $\pi$ 键。

### 4.2.2 Tolman 电子参数和圆锥角

Tolman 将 $PR_3$ 的供电子能力及空间效应绘制成 Tolman 图(图 4.3)。为了量化这些电子效应[11],他比较了一系列含有不同 $PR_3$ 的配合物 $LNi(CO)_3$ 的 $\nu(CO)$。给电子能力强的膦配体增加了 Ni 上的电子密度,Ni 将增加的一些电子通过反馈 $\pi$ 键传递给 CO,结果使 $\nu(CO)$ 降低(图 4.3)。对于螯合配体,$L_2Mo(CO)_4$ 的 $\nu(CO)$ 也可以作为研究对象,因为 $\nu(Mo)$ 与 $\nu(Ni)$ 一致。

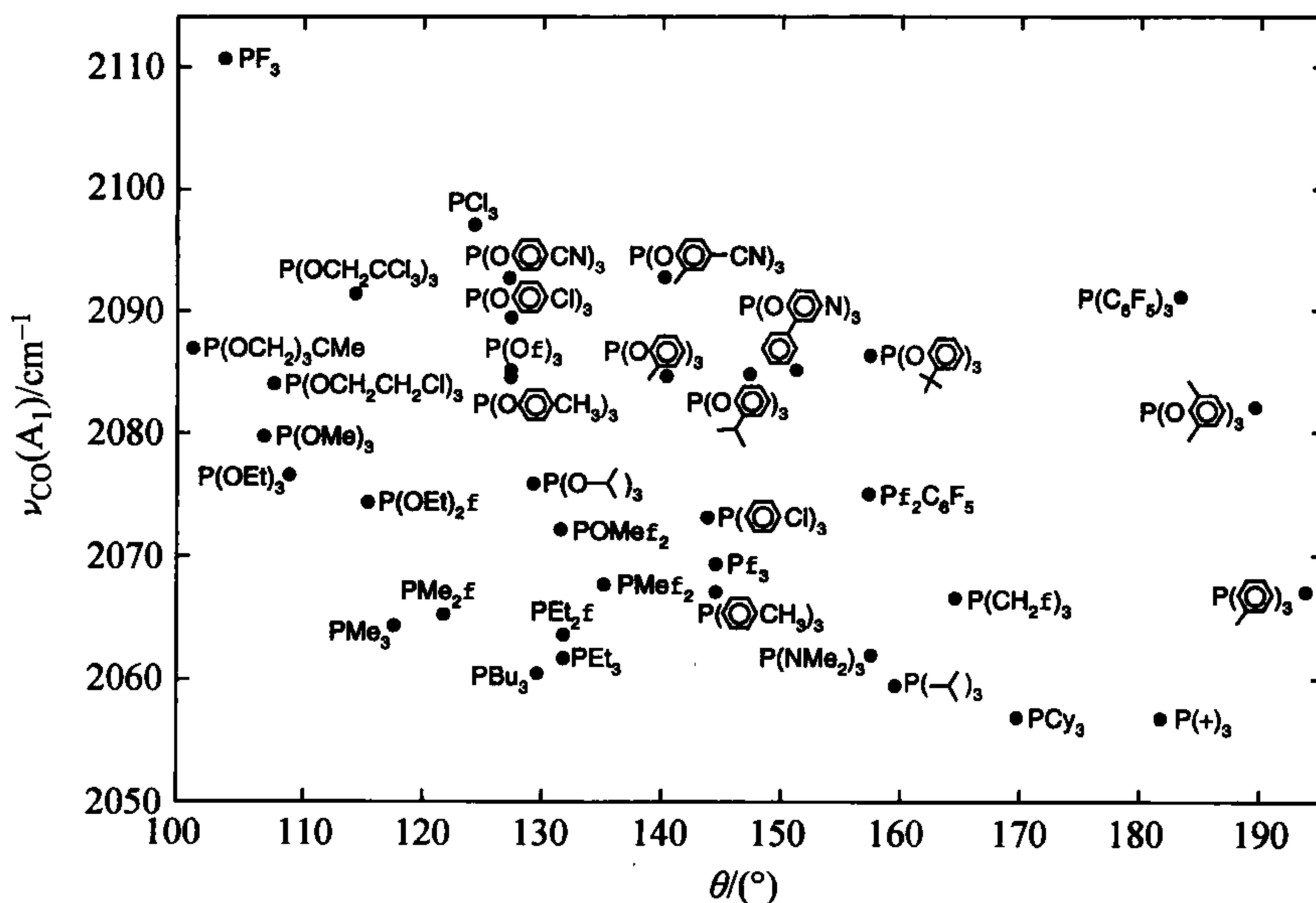
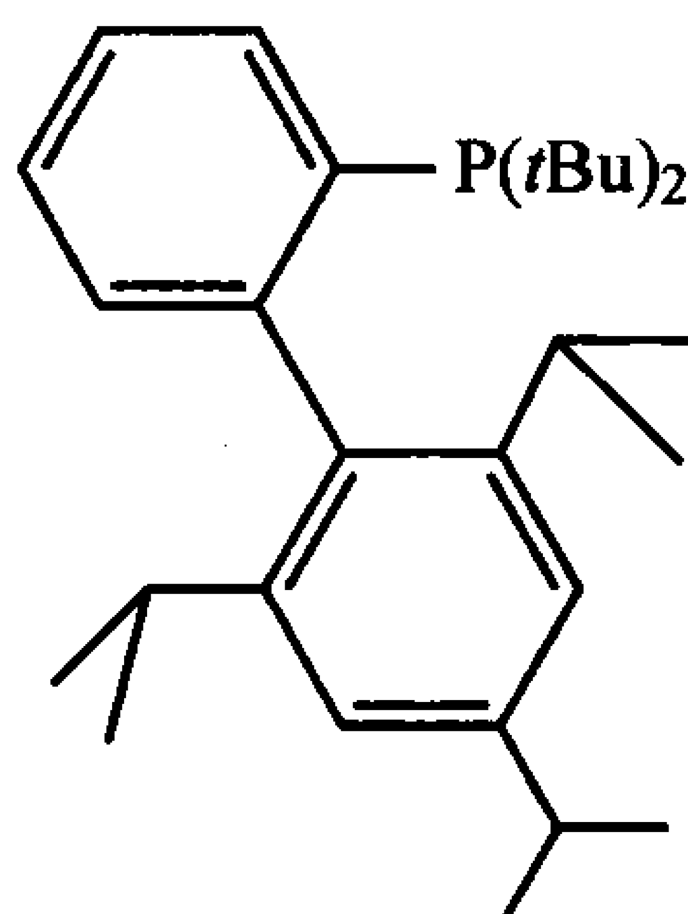



图 4.3 按照 Tolman 参数作图表示一般 P-给体的电子和立体影响(f=Ph)
(经美国化学会许可复制自参考文献[11])

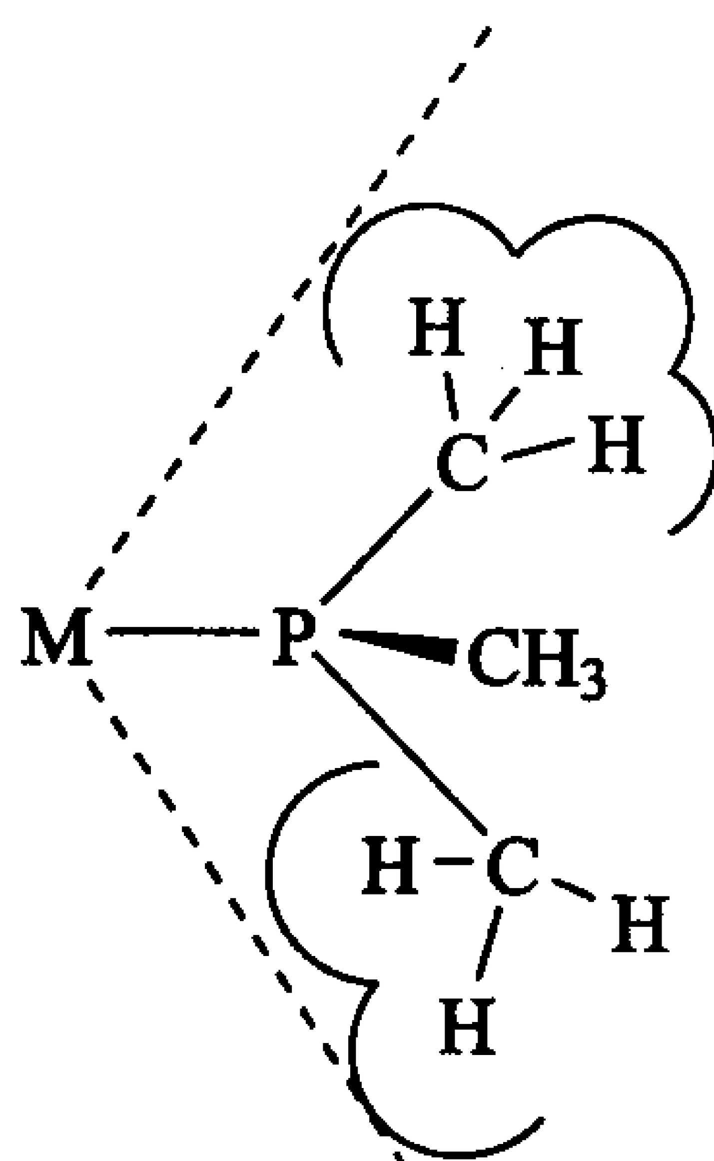
作为配体 $PR_3$ 的第二个重要特征是可以通过改变 R 来调整其多变的空间位阻。CO 分子体积小,能与金属配合直至达到饱和的 18e 构型。膦配体却不同,只能较少部分的膦配体分布在金属周围。而且,体积较大的膦配体还有另外一个优

点：体积大的膦配体形成低配位的金属配合物，为体积小且配合能力弱的配体进入留下了空间。在与 $PMe_3$或 CO 等配体竞争时，这些体积小、配合能力弱的配体则无法与金属配位。对于 $PCy_3$或 P($i$-Pr)$_3$，一个金属原子上最多可以连接两个配体；对于 $PPh_3$，最多可以连接三个或四个；对于配体 $PMe_2Ph$，可以键连四个；对于 $PMe_3$，可以键连五个或六个。以稳定的 $Pt(PCy_3)_2$、$[Rh(PPh_3)_3]^+$ 为例说明上述原则，尽管二者的配位不饱和，但配体的大体积仍能稳定其配合物，$W(PMe_3)_6$是少见的 6 个膦配位的配合物。最近，一些体积特别大的配体已经使用，每个金属只与一个配体配合，X-Phos 就是一个实例(**4. 11**)。




**4.11**

Tolman 也用圆锥角将膦配体的空间效应定量，这种方法是通过填充 $M(PR_3)$模型的方式来完成，先将膦配体上的 R 基团折叠在一起，以金属为顶点，然后测量配体所占的圆锥角(**4. 12**)。尽管用这种方法来衡量空间效应不是很准确，但是它在推断许多配合物的行为方面还是很成功的。




**4.12**

在衡量配体的供电子能力的方法中[12]，(L-L)$Mo(CO)_4$的 $\nu$(CO)对衡量螯合配体是有用的，通过计算机处理的 $LNi(CO)_4$的 $\nu$(CO)对于很多配体也是有用的。由电化学数据得到的 Lever 参数[13]对于衡量配合物最有效。所有这些衡量方法

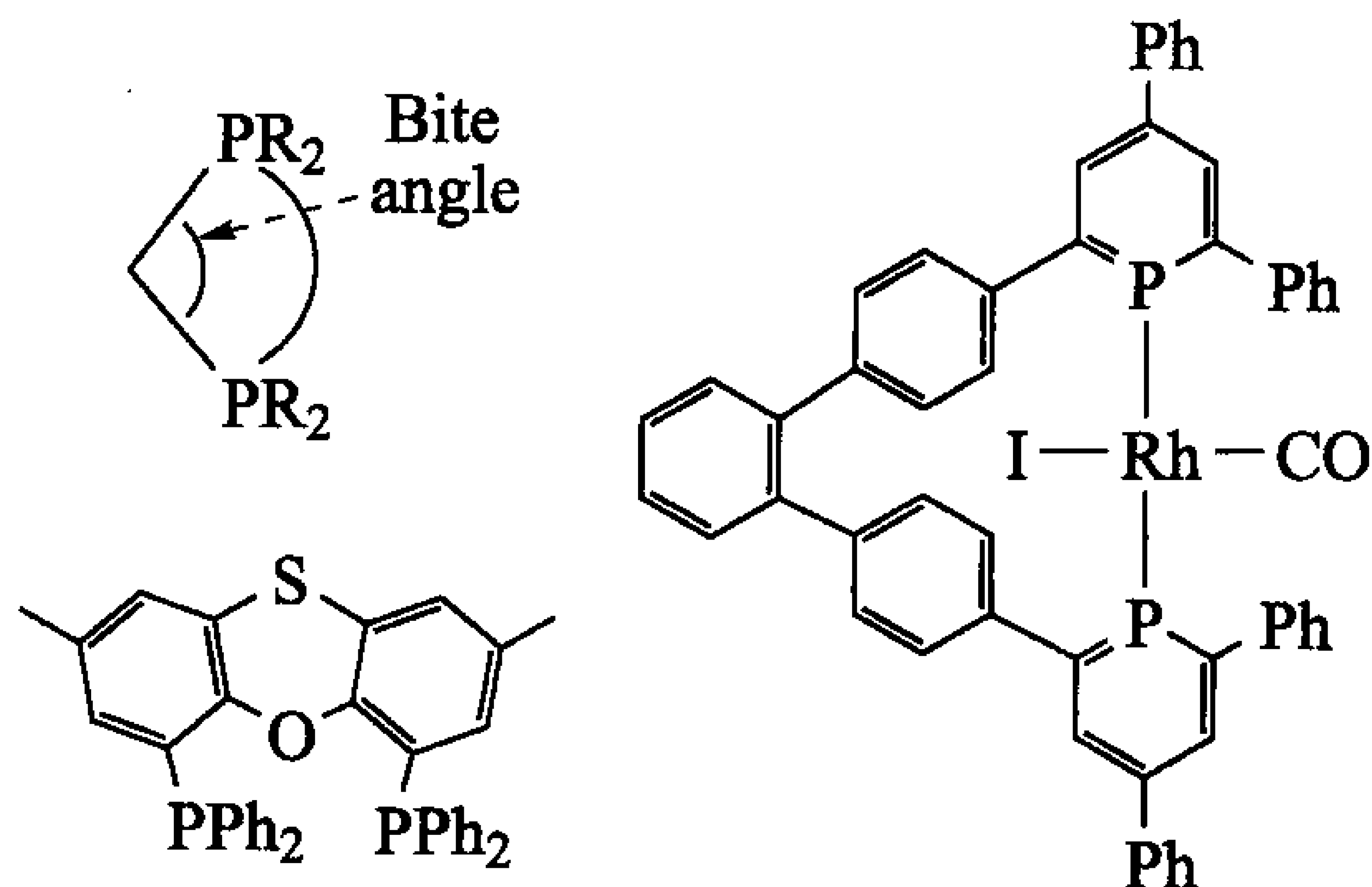
也是相互关联的。

配体的空间和电子性质的变化对优化配合物的性质很重要。

配体 $PR_3$的一个很重要的特点是：我们可以在不改变其空间位阻效应的同时，较容易地改变其电子效应[例如，把 $PBu_3$变成 $P(O^iPr)_3$]或者是改变其空间效应而其电子效应不发生改变[例如，将 $PMe_3$变成 P(*o*-tolyl)]。增加配体的供电子能力，有利于提高氧化态，这样就扰乱了氧化加成/还原消除的平衡，使反应易得到氧化加成产物。同样，增加配体的空间位阻则易得到低配位的产物。因此，我们可以通过变化 Tolman 图中磷的位置去预测膦配合物的化学。

### 4.2.3　咬角[14]

例如，$Ph_2P(CH_2)_nPPh_2$系列螯合配体通常迫使两个 P 处于顺位，螯合作用使其难以发生解离。不同的螯合方式有不同的咬角(P—M—P)，许多此类配体弹性大，其咬角变化范围也大。刚性好的双膦配体也是有用的。例如，吩噻噁配体就有一个较宽的咬角。咬角对于配合物的活性影响很大，但是这种影响很难预测。具有反位跨度配体的 Rh 配合物往往含有较罕见的给电子磷杂苯配体[15]。




### 4.2.4　计算处理的 Tolman 参数

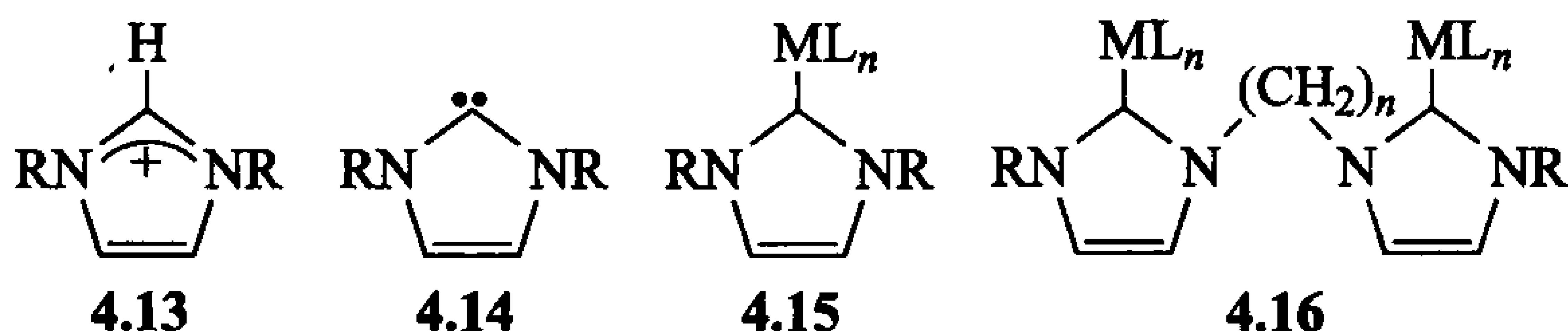
在 Tolman 参数中用到的 $LNi(CO)_3$配合物并不是对所有配体都适用，将 $LNi(CO)_3$的 $\nu$(CO)通过计算预测出来，这样可以将 Tolman 参数扩展到其他类型的配体[16a]。虽然 Tolman 空间参数已被计算出来[16b]，但是将扇形的芳基和卡宾与圆锥形的 $PR_3$配体相比较还是存在着许多问题。

### 4.2.5　氮杂环卡宾(NHCs)[17]

NHCs 是由 *N*，*N*′-二取代咪唑盐(**4.13**)C2 去质子化得到的(**4.14**)。NHCs 是非常强的 2e 给体，它可以与不同的 $ML_n$配合生成 NHC 配合物(**4.15**)。早在 20 世纪 70 年代对 NHCs 就有了一定的认识，但是一直不为人们所关注，直到下面两

件事的出现使得 NHCs 再度引起了人们的注意。1991 年，Arduengo 利用空间位阻大的基团保护分离出稳定的 NHCs(**4.14**,R 为 1-金刚烷基)。在 20 世纪 90 年代中期，NHCs 作为一种具有催化潜力的配体引起 Herrman 的关注，以后它们的应用得到证实。关于 NHC 配合物的电子结构将在第 11 章详细讨论。NHC 配体的供电子能力要比任何膦配体都强，它们的空间位阻可以通过改变 R 进行调节。现在已知有各种不同类型的 NHC 配体。例如，由苯并咪唑、二氢咪唑、1,2,4-三氮唑衍生的一系列配体。

由于 NHC 配合物中的 M—L 键很强，因此 NHCs 一般很难从配合物中解离出来。这就使得螯合配体存在弊端，即很容易形成如 **4.16** 所示的 2∶1 型螯合物——动力学产物。在双膦配体中，配位与解离的可逆性使这种 2∶1 型配合物转化为热力学产物。如果 NHC 配体开始就形成了动力学稳定的配合物，它就不会重排[18]。




NHC 配合物可以通过金属起始物与卡宾直接反应，也可以在碱的作用下，与咪唑盐反应，还可以通过 NHC 银配合物转金属化制得。以上三种方法中，最后一种方法(温和条件下，由咪唑盐和 $Ag_2O$ 反应)最为实用[19]。

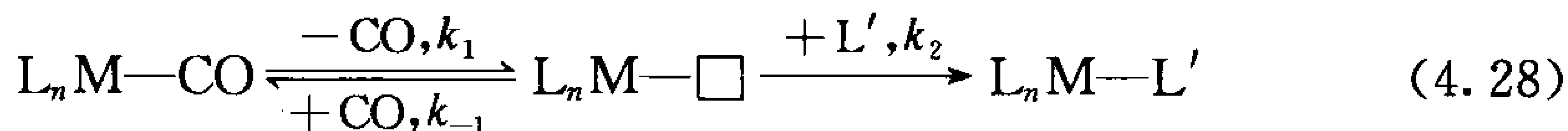
## 4.3　配体的解离取代反应

Basolo 研究的膦配体与金属羰基化合物的反应，构建了我们学习金属有机取代反应的基础。此类反应往往是通过膦配体与羰基化合物在有机溶剂(如乙醇、甲苯)中进行回流。对于取代反应有两种极端机理，一种是解离型的记作 D，另外一种是缔合型的记作 A。中间情况记作 I：如果接近 A 机理，记作 $I_a$，如果接近 D 机理，记作 $I_d$。

### 4.3.1　动力学

解离机理包括 CO 缓慢地从配合物上离开，在金属形成一个接受另外一种 L′ 配体进攻的空位。由于此反应的决定速率是 CO 的离去，因此配体 L′的浓度与性质对此反应的速度影响不大。产生了一个简单的速率方程式：

$$\text{Rate} = k_1[\text{complex}] \tag{4.27}$$



$$L_nM—CO \underset{+CO,k_{-1}}{\overset{-CO,k_1}{\rightleftharpoons}} L_nM—\square \xrightarrow{+L',k_2} L_nM—L' \tag{4.28}$$

在一些反应中，逆反应$k_{-1}$也很重要，中间体 $L_nM$—□将反应分成向前和往后两个方向。增加 L′的浓度会对反应的速率产生影响，因为$k_2$与$k_{-1}$相互竞争。如果 CO 浓度和逆反应速率$k_{-1}$可以忽略，则由式 4.28 所得到的速率方程式 4.29 可转化为式 4.27。

反应的整体速率是由 CO 解离速度决定的。配合能力弱的配体要先于 CO 被解离。例如，$Cr(CO)_5L$ 中配体的优先解离次序是 CO <$Ph_3As$ <Py。对于同一类配体，如膦配体，圆锥角越大，则越优先解离。

$$\text{Rate} = \frac{k_1k_2[\text{L}'][\text{complex}]}{k_{-1}[\text{CO}]+k_2[\text{L}']} \tag{4.29}$$

此机理通常发生于 18e 羰基配合物中，因为膦配体的最初缔合进攻会产生 20e 的过渡态。当然，20e 的过渡态并不是不存在（$NiCp_2$毕竟是一个稳定的 20e 体系）。在大多情况下，式 4.28 中的 16e 中间体提供了一个能量更低的反应途径。这种反应途径使得我们联想到卤代烷的 $S_N1$ 取代反应机理。在这种反应机理中，反应所需的活化焓往往与 M—CO 的键能相近，因为过渡态的形成过程主要是 M—CO 的断裂。反应的熵变 $\Delta S^{\ddagger}$ 通常是正的，其值是在 10～15 eu（entropy units，熵单位），正如人们所料，整个解离过程的混乱度是降低的。

### 4.3.2　解离取代反应的立体化学

$d^6$ $ML_6$配合物的解离取代可能得到构型保持和构型翻转两种不同的结果，这取决于解离 L 后生成的中间体 $d^6$ $ML_5$的性质。$d^8$ $ML_5$中间体趋于三角双锥构型（TBP），与 $d^8$ $ML_5$不同的是，$d^6$ $ML_5$中间体的 TBP 构型不稳定，趋于扭曲的 TBP 构型。图 4.4 详述了其理由。纯 TBP 立体构型需要两个电子占据两个最高占有轨道。Hund 规则推测此状态是三线态的顺磁基态。TBP 扭曲可能按照两种途经中的一种进行：一是转变成平面四角锥（SP）；二是形成扭曲的 TBP 构型（DTBP）。SP 和 DTBP 构型都是稳定构型，因为它们的电子都是成对的，且都占据低能轨道。在 SP 和 DTBP 构型中，处于水平面配体的形状分别形同于 T 和 Y。当 L′是强的反位效应配体时（如 H），有利于形成 SP 构型，当 L′是 π 电子给体（如 Cl）时则有利于形成 DTBP 构型。在式 4.30 中，如果 SP 构型是有利构型（**4.17**），则进攻配体很容易占据金属上的空位形成构型保持不变的产物；如果有利构型是 DTBP（**4.18**），则有可能发生构型翻转。由于 **4.17** 与 **4.18** 两种构型之间是可以相互转动的，因此反应可能得到不可预知的产物。诸如 $d^6$ $ML_5$的不稳定晶体结构表明可以有 SP、DTBP，甚至如图 3.2 所示的中间体存在，但没有纯 TBP 构型。

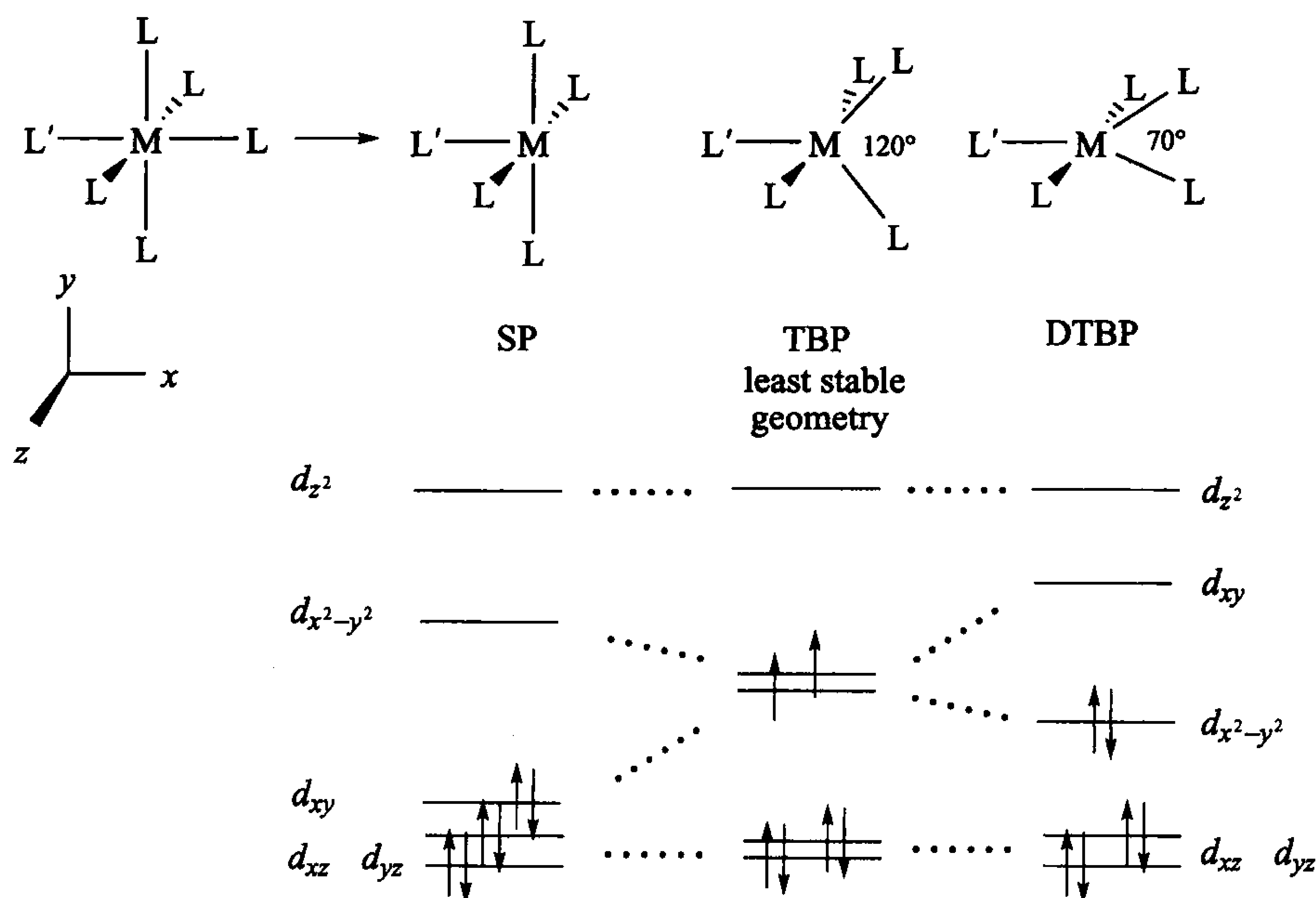
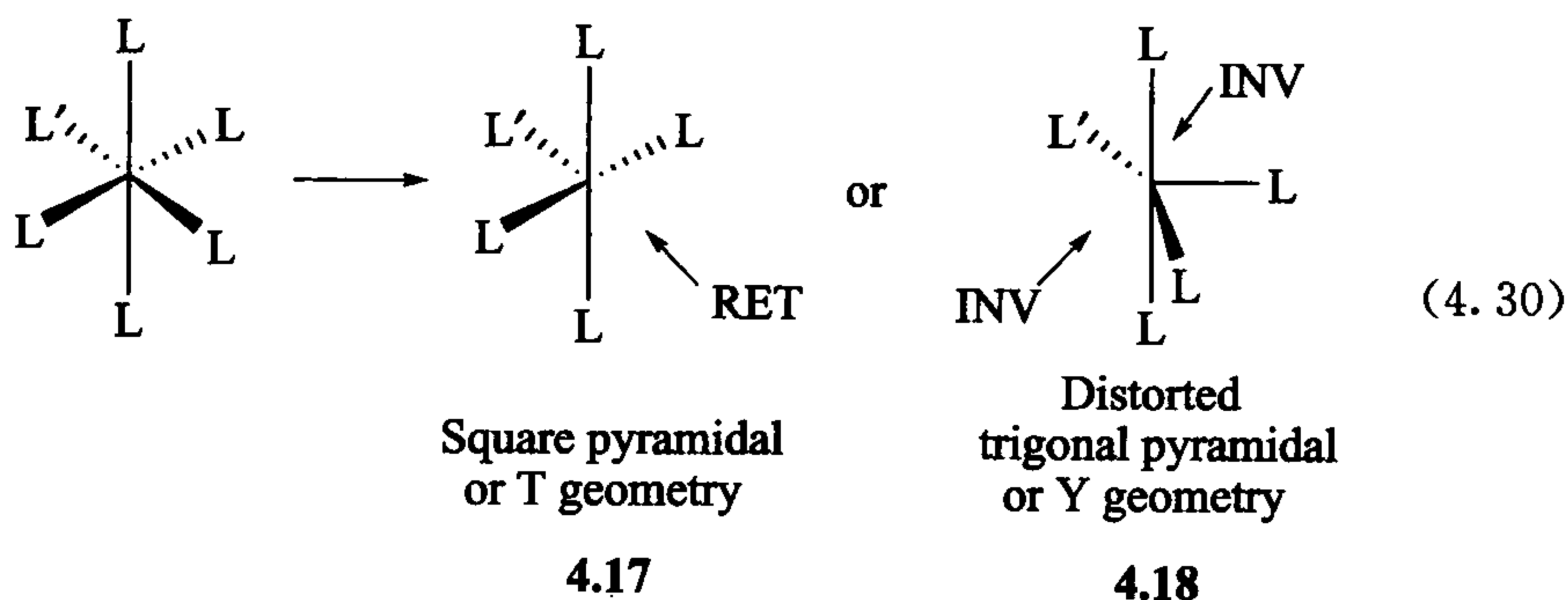



图 4.4　$d^6$ $ML_6$的 L 解离生成变异中间体 $d^6$ $ML_5$ 的晶体场解释。纯粹三角双锥构型(TBP)(LML=120°)最不稳定；当 L′为一个 π 电子给体时，变异为 DTBP 型(LML=75°)；当 L′为一个具有高反向效应的配体时，变异为 SP 型(LML=180°)




(4.30)

### 4.3.3　反位效应

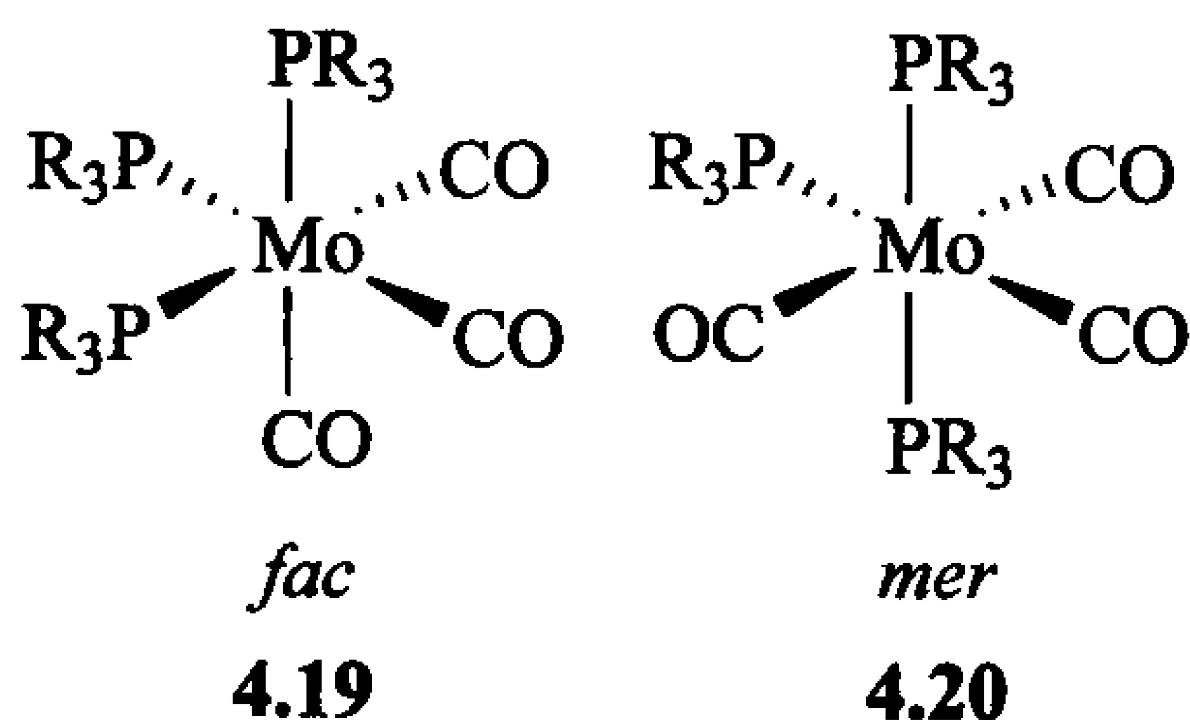
若图 4.4 中 L′是强反位效应配体，此时易于形成处于 L′对位的空位，也就稳定了五配位的 SP 构型中间体。强反位效应配体 L′不仅可以促使位于 L′对位的配体离去，形成 SP 型中间体，而且稳定了 SP 构型，有利于进攻配体进入其对位。所以 L′使其对位的配体发生取代。

### 4.3.4　电子和空间效应

解离取代机理趋于形成最有利的 $d^8$ TBP 构型，之后转变成 $d^{10}$ 的四面体构型和 $d^6$ 八面体构型。例如，在 0℃时，$d^8$ Co(CO)的 CO 解离半衰期仅是 10min；但是，$d^6$ $Mn_2(CO)_{10}$在室温下 CO 解离半衰期需要 10 年之久！取代的反应速率遵循以下顺序：第 1 和第 3 过渡系金属均小于第 2 过渡系金属。例如，在 50℃下 M$(CO)_5$的 CO 解离半衰期：$Fe(CO)_5$中 CO 的解离半衰期是 $6\times10^{-11}$ $s^{-1}$，$Ru(CO)_5$是 $3\times10^{-3}$ $s^{-1}$，而 $Os(CO)_5$是 $5\times10^{-8}$ $s^{-1}$。$Fe(CO)_5$中 CO 的解离速度则非常慢，可能是由于 $Fe(CO)_4$具有热力学不稳定的高自旋基态，导致 CO 离去的高活性。而 Ru 和 Os 同类配合物则不具有这种性质。

18e 的金属配合物往往是抗磁性的，而非 18e 中间体具有多个自旋态[20]，如 M(CO)(M＝Fe，Ru，Os)的单线态或三线态。不同的自旋态具有不同结构和不同势能面的异构体。原则上，不同自旋态控制的反应途径有着很大的差别。一般而言，不同自旋态之间的转换被认为是很快的，但这方面的数据还是很零乱。这还是远没有被深入认识的过渡金属化学的一个研究方向(见第 15 章)。

膦配体无法完全取代配合物中的 CO，即使是一些空间位阻非常小的膦配体也无法做到。$Mo(CO)_6$ 与单齿烷基膦的最彻底反应也只能达到生成 *fac*-$Mo(CO)_3L_3$这一阶段。部分原因是膦配体的供电子能力比被取代的 CO 的供电子能力强很多。留下的 CO 由于金属对其反馈作用加强，使 M 和 CO 之间的键更加牢固，很难被取代。膦配体位于八面体一面的 *fac* 构型(**4.19**)，从电子角度考虑，膦配体更倾向于 *mer* 构型排列(**4.20**)，此时膦配体处于子午圈上。这是因为 CO 是一个比膦配体具有更强的反位效应配体，因此，取代反应要一直进行到没有 2 个相互处于反位的 CO 存在为止。子午排列的空间位阻较小，这种排列常见于大位阻配体。




体积大的配体能加速离去过程，在烯烃氢氰化反应这一重要催化反应中我们可以看到这种效应对该反应的关键步骤，即一个膦配体从 $NiL_4$ 离去这一过程的影响(见 9.4 节)。配体离去的难易程度可以通过适当的圆锥角预测，体积大的 $P(O\text{-}o\text{-}Toyl)_3$配体可形成一个非常好的催化剂。基于同样的原因，三苯基膦广泛

用于催化剂中。

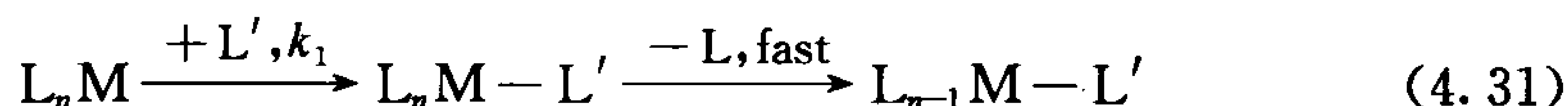
有时有多种方法可以促使配体的解离。例如，在 $Ag^{+}$ 存在下，由于可以生成 AgCl 沉淀，氯离子很容易被取代。去质子化同样可以移去像烷基或氢化物这些配体。在合成中，配合能力弱的溶剂是很有用的配体，因为它们很容易被取代。作为一个 π 电子给体的 THF，与 W(0)的配合能力弱，$W(CO)_5(THF)$很容易与许多配体 L 反应生成 $W(CO)_5L$。

烷基或氢化物上的卤素取代往往会用到 RMgX、$LiAlH_4$。环戊二烯可以由 CpNa 或 CpTl 制得，在这一反应中有 TlCl 沉淀生成，有利于反应进行。一些类型的配体总比其他配体易于离去。例如，由于螯合效应，多齿配体相对于单齿配体更难离去。$L_n$型的碳原子给体[如 $\eta^6$-$C_6H_6$($L_3$型)或 CO(L 型)]要比 $L_nX$ 型[如 $\eta^6$-Cp($L_2X$)或 Me(X)]更容易离去。这是因为 $L_n$型配体的游离态更趋于稳定，而 $L_nX$型配体必须以离子或自由基的形式离去。对于非碳供电子配体，溶液中稳定性很好的正负离子(如 $H^+$或 $Cl^-$)在极性溶液中可以解离。金属的电子结构同样很重要：具有惰性取代性能的 $d^6$ 八面体配合物比具有易取代性能的 $d^8$ TBP 型配合物更难解离一个配体(见 1.4 节)。取代反应的氧化还原催化将在 4.5 节进行详述。

## 4.4　缔合取代反应

### 4.4.1　动力学

缔合取代的慢步骤是外来配体 L′对配合物的进攻并形成一个快速挤掉原来配体 L 的中间体。



$$L_nM \xrightarrow{+L',k_1} L_nM-L' \xrightarrow{-L,\text{fast}} L_{n-1}M-L' \qquad (4.31)$$

整个反应过程的速率是由外来配体进攻金属的慢步骤控制，所以速率方程式含有 L′：

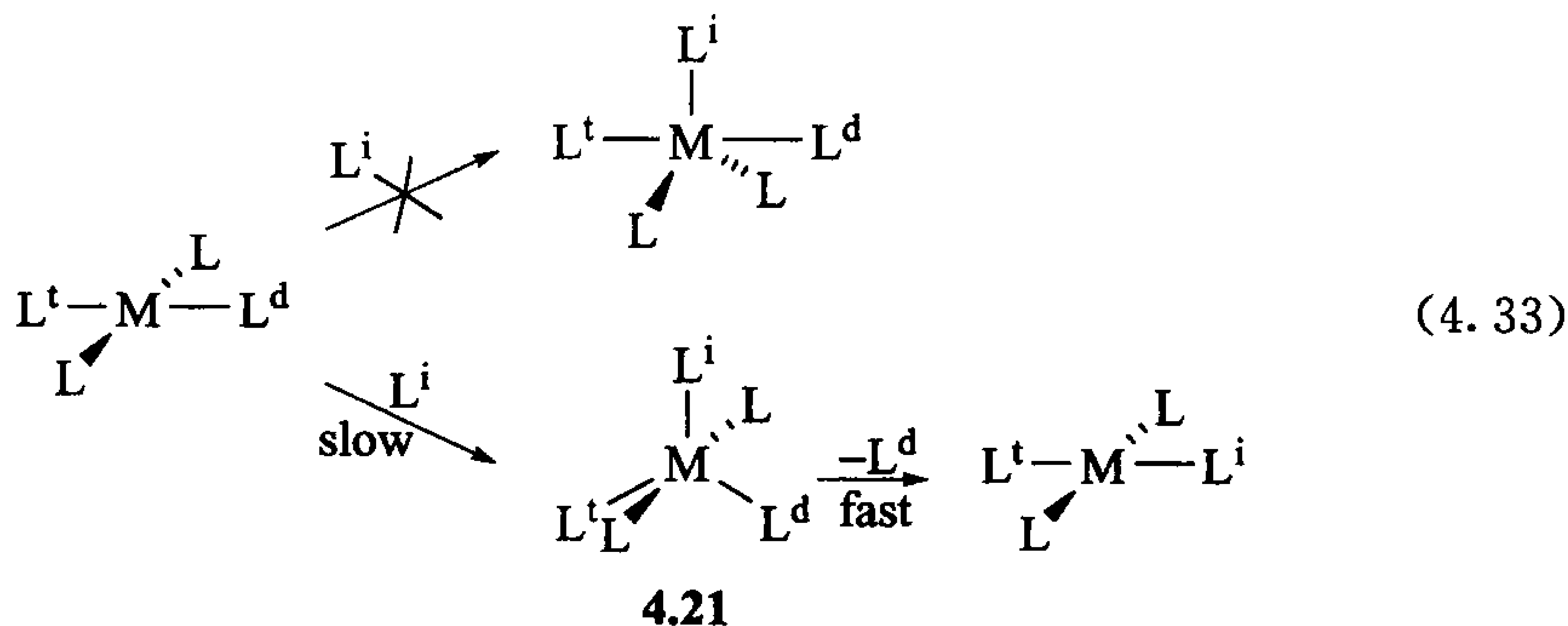
$$\text{Rate} = k_1[L'][\text{complex}] \qquad (4.32)$$

这种机理适用于 16e 的配合物，因为形成的中间体是 18e 型，这一中间体比通过解离取代得到的 14e 中间体具有一个更低能量的路线。这种反应类似于有机化学中的协同 $S_N2$ 反应。活化熵是负值($\Delta S^{\ddagger}=-10\sim-15$ eu)，正如所料，此途径拥有更有序的过渡态。

### 4.4.2　反位效应的缘由

具有 16e 结构，$d^8$平面四边形的 Pt(II)、Pd(II)、Rh(I)金属配合物都是加成机理的经典例子。此机理所形成的 18e 中间体是三角双锥形，进攻配体处于水平面

上(**4.21**)。通过微观可逆性分析，如果进攻配体占据一个水平面位置，那么离去配体必须从水平面位置离去。失去一个水平面配体后得到稳定的 $d^8$ 平面四方构型，如果处于竖直面的配体离去，那么得到的是 $d^8$ 四面体构型。这对于决定产物的空间构型很重要，同时也为反位效应提供了较合理的解释(见 1.2 节)。在式 4.33 中，进攻配体标记为 $L^i$，离去配体标记为 $L^d$。我们需要假设高反位效应配体 $L^t$ 最趋于占据中间体的水平面位置。与此同时，确保配体 $L^d$ 同样也处于水平面上而且是 $L^t$ 的反位。现在，$L^t$ 和 $L^d$ 都有可能离去得到最后的产物；由于 $L^t$ 是一个好的 $\pi$ 键配体，与金属牢固成键；而 $L^d$ 是中间体水平面中最不稳定的配体，被迫离去。也就是说，$L^t$ 的反位效应使得 $L^d$ 不稳定。由于他们发现在 TBP 中间体里 $\pi$ 性能水平面空位越多，对于这些空位金属就越像是一个好的 $\pi$ 电子给体，所以好的 $\pi$ 酸配体往往具有强的反位效应。氢也具有很强的反位效应，部分原因是由于其缺少孤对电子，这就减小了配体与金属($d_\pi$)之间的排斥力，$Cl^-$ 上则拥有孤对电子。




### 4.4.3　溶剂参与

溶剂作为体系中高浓度的配体，常在反应中起着 $L^i$ 的作用，驱逐 $L^d$ 生成一个四配位的溶剂化中间体。这一中间体可以和最终的配体经历二次缔合取代得到最终产物。Pt、Pt(II)上的卤素相互取代就是按照以下路线进行：



$$L_2MCl_2 \xrightarrow{+\text{solv,slow}} [L_2M(\text{solv})Cl]^+ \xrightarrow{+Br^-,\text{fast}} L_2MBrCl \qquad (4.34)$$

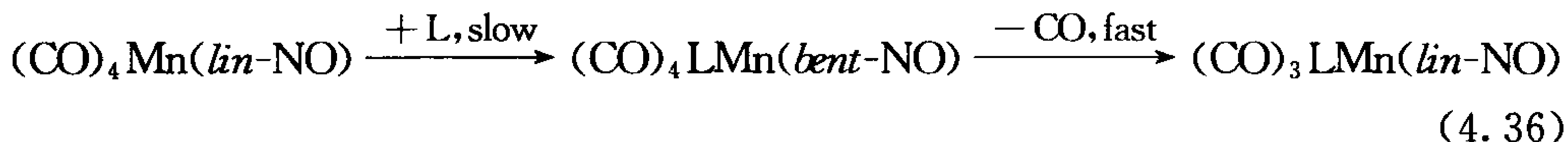
由于溶剂化的中间体是正离子，因此它易受 $Br^-$ 的进攻而不是起始化合物。由于溶剂化效应，溶剂浓度的改变一般不会引起反应速率的变化，因此在实验速率方程式中没有出现溶剂的浓度[solv]一项。速率方程式如下：

$$\text{Rate} = k_s[\text{complex}] + k_a[\text{complex}][L'] \qquad (4.35)$$

式中，第一项指溶剂协助的缔合取代途径，第二项是直接的缔合取代反应速率。只有所用溶剂在反应中的作用很弱，这一项才显得更重要。如果 $k_a[L'] \ll k_s$，这类反应可能错误地表现解离，因为此时速率方程式 4.35 和式 4.27 不能相互区别。

### 4.4.4 配体的重排

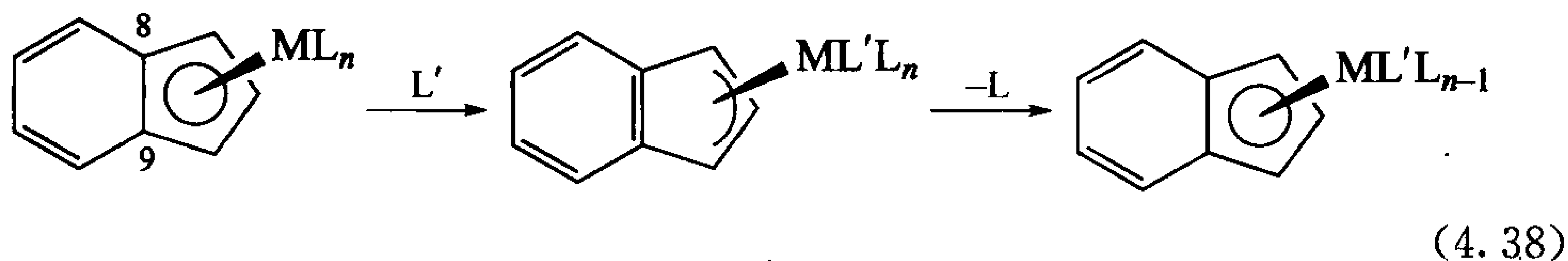
18e 的配合物也可以发生缔合取代反应。这种配合物常包含具有重排和接受多电子能力的配体，这样可避免生成 20e 的构型。亚硝酰基易于进行线性重排，因此可以进行上述反应。以 $Mn(CO)_4(NO)$ 为例，它是按照二级反应进行的，反应的活化熵是负值，其机理如下：



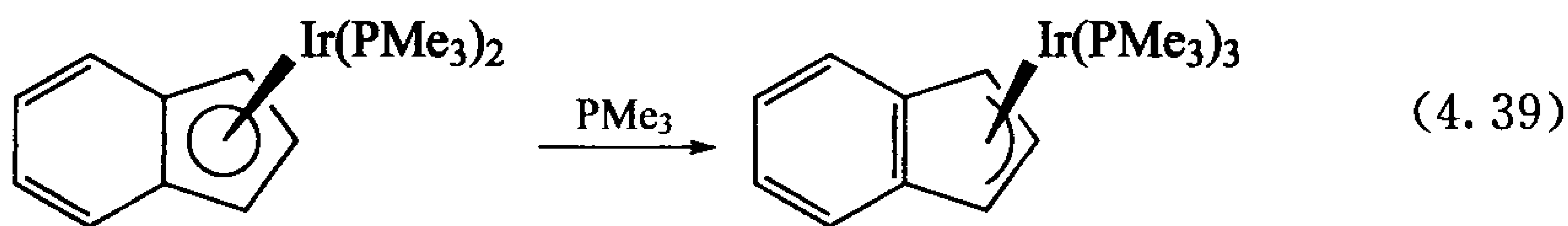

(4.36)

$$\text{Rate} = k_a[\text{complex}][\text{L}] \tag{4.37}$$

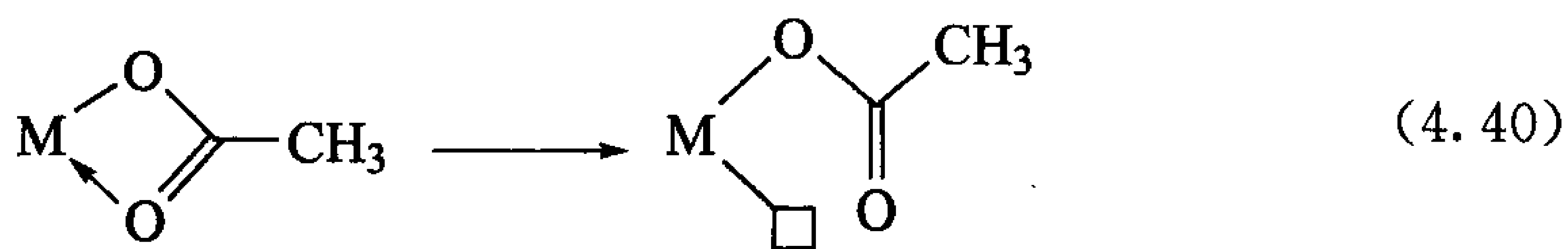
金属茚配合物的缔合取代反应的速率要比其 Cp 配合物的反应速率快很多，主要是由于五配位的茚转变为三配位结构的茚。这对于配体茚而言是有利的，由于 8 位和 9 位的碳从金属中解离下来，原来被扰乱的苯环重新具有芳香性，因而变得更加稳定。由于已经分离出一些稳定的三配位的甚至一配位的茚金属配合物（这是由进攻配体进攻五配位的金属茚配合物得到的），使得上述解释更具说服力。非茚配体的一些配体，如 $CpRh(CO)_2$，也可以进行加成取代反应，其中没被取代的 Cp 也被认为是发生了由多配位变为低配位的反应。其他具有重排能力的配体同样经历这种类似路径。式 4.38～4.42 列举了一些常见的例子。



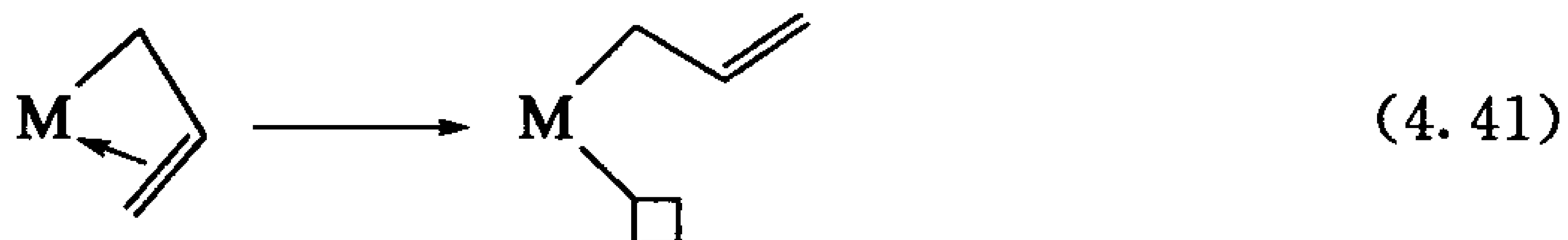

(4.38)



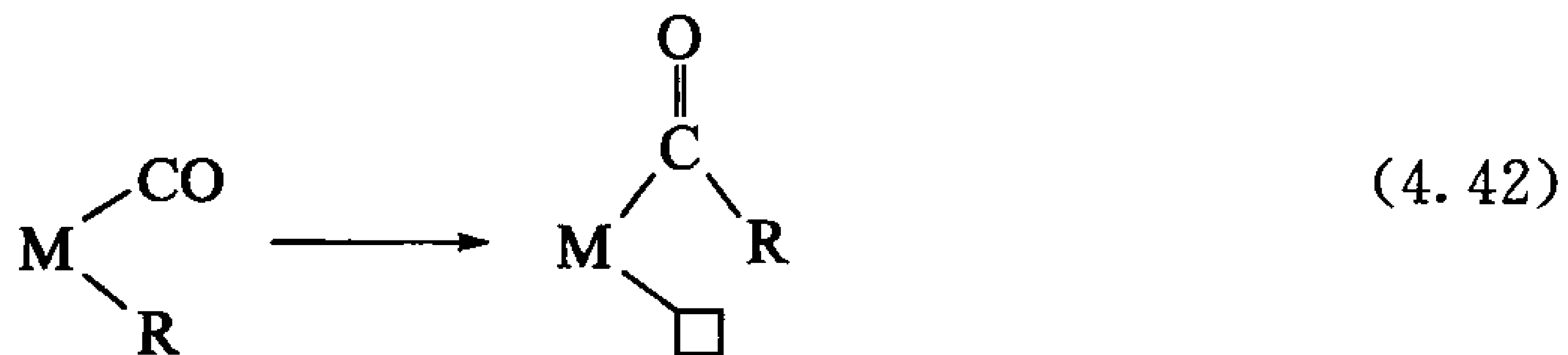

(4.39)




(4.40)




(4.41)



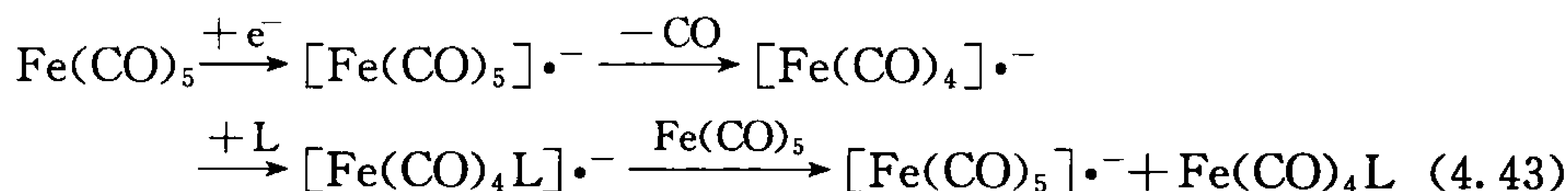

(4.42)

## 4.5 取代中的氧化还原效应、I 机理和重排

### 4.5.1 17 e 和 19 e 物种

通过单电子的还原可以使得原本难以再配位的($d^6$)18e 配合物产生不稳的($d^7$)19e 物种。通常,此类化合物很不稳定,难于分离,不过可以通过阻止其解离得分离到此类化合物,如 $Cp_2Co$。

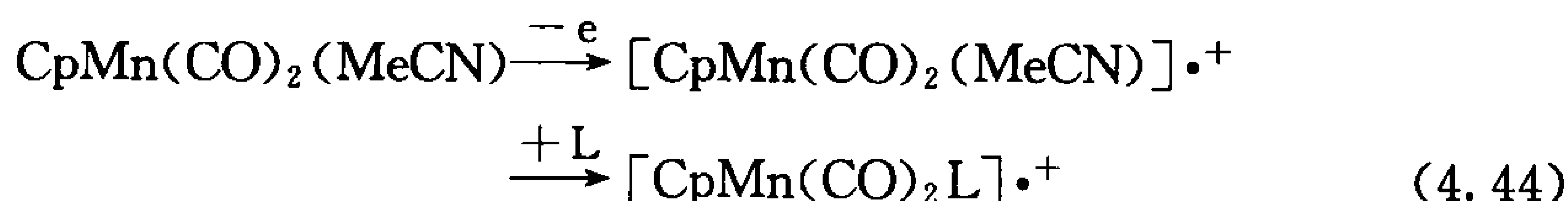
正如所料,有 1e 在一个 M—L$\sigma^*$ 轨道上的 19e 化合物[21]比 18e 的体系更不稳定而易解离。这就意味着也可以通过还原来催化 18e 配合物的取代反应。例如,$Fe(CO)_5$ 在电化学催化剂的存在下可以发生取代反应,在此反应中,19e 的 $[Fe(CO)_5]\cdot^-$ 是整个催化循环中的传递者(式 4.43)。



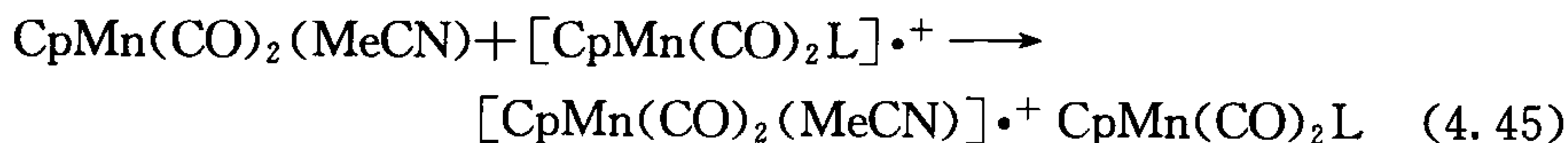
$$Fe(CO)_5 \xrightarrow{+e^-} [Fe(CO)_5]\cdot^- \xrightarrow{-CO} [Fe(CO)_4]\cdot^- \xrightarrow{+L} [Fe(CO)_4L]\cdot^- \xrightarrow{Fe(CO)_5} [Fe(CO)_5]\cdot^- + Fe(CO)_4L \quad (4.43)$$

同样的路径,$[(ArH)Mn(CO)_3]^+$ 的 $PPh_3$ 取代反应得到$[(ArH)Mn(CO)_2(PPh_3)]^+$。

相似地,将($d^6$)18e 配合物氧化得到($d^5$)17e 的配合物,使之不再是难以再配位的(配位惰性的)$d^6$ 八面体构型,从而变得易发生取代反应,特别是通过缔合取代机理。同时这种方法也可以增加取代反应的速率。例如,$V(CO)_6$ 在室温下经历二级配体交换方式(缔合取代机理),相反,即使在熔融状态下,$PPh_3$ 与 18e 的 $[V(CO)_6]^-$ 也不会发生取代反应或脱去 CO。这也就说明了,可以利用氧化来催化惰性的 18e 结构,使之可以发生取代反应。有时仅在氧气的条件下就足以使取代反应发生,这种取代反应要么较难停止,要么停止以后就难再继续进行。在 $PPh_3$ 存在下,电化学氧化 $CpMn(CO)_2(MeCN)$ 使得乙腈取代反应发生,这个反应并不是一个化合物失去一个电子,而是多达 250 个分子中失去一个电子就可以使整个反应进行。在式 4.44 和式 4.45 中的链反应,自由基$[CpMn(CO)_2L]\cdot^-$ 氧化最初的原料从而形成产物,这样也使得整个反应可以继续循环。

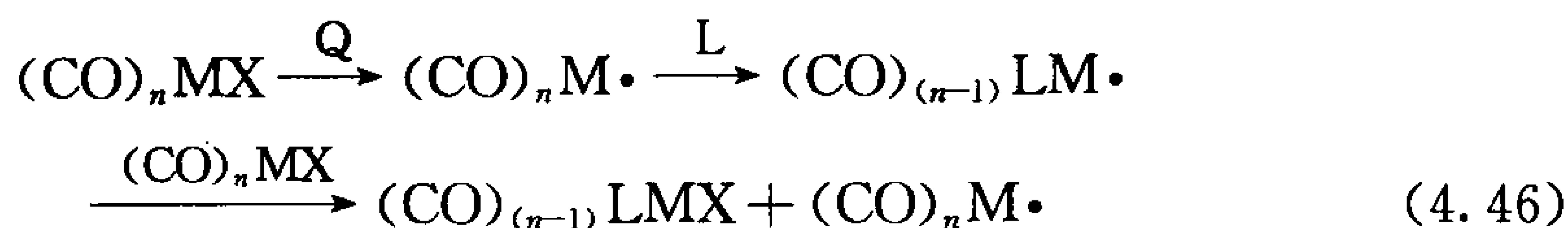


$$CpMn(CO)_2(MeCN) \xrightarrow{-e} [CpMn(CO)_2(MeCN)]\cdot^+ \xrightarrow{+L} [CpMn(CO)_2L]\cdot^+ \quad (4.44)$$



$$CpMn(CO)_2(MeCN) + [CpMn(CO)_2L]\cdot^+ \longrightarrow [CpMn(CO)_2(MeCN)]\cdot^+ CpMn(CO)_2L \quad (4.45)$$

另外,微量的自由基 Q 可以从金属中提取一个电子,于是可以通过链反应(如式 4.46)催化取代反应,最后一步再生成链转移体$(CO)_nM\cdot$:



$$\xrightarrow{(CO)_nMX} (CO)_{(n-1)}LMX + (CO)_nM\cdot \qquad (4.46)$$

值得注意的是，式 4.43～4.46 中都包含 17e/19e 的相互转化。之前的逆磁分子的 A 机理和 D 机理的例子主要包括 16e/18e 之间的相互转化。

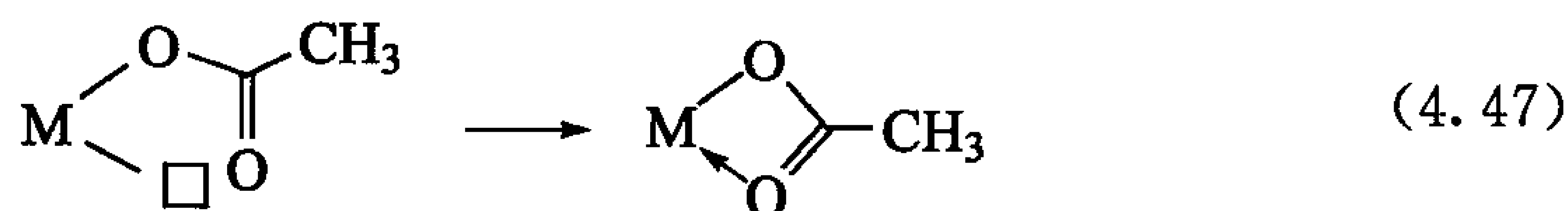
大部分 19e 的中间体很活泼，然而有些却很稳定以至于能够分离出来。Tyler 和 Astruc[21]分别分离出稳定的 19e 物种($\eta^5$-$Ph_4C_5H$)$Mo(CO)_2L_2$[$L_2$＝2，3-双(二苯膦基)马来酸酐]和 CpFe($\eta^6$-arene)。Fe(Ⅰ)的莫斯堡尔谱(Mössbauer)和电子顺磁共振(electron paramagnetic resonance，EPR)数据表明，19e 主要集中在金属上；X 衍射单晶结构表明，每个环的 11 个碳都参与了配位，但是 Fe—C 键长为 0.1 Å，它要长于同类的 18e 体系。有时，19e 体系是由体积较大的配体形成，如 $CoCp_2$。同样，有些 17e 配合物也可以分离出来，如 $V(CO)_6$和 $Cp^*Fe(C_6Me_6)$，但是大部分仍是较短时间或是低温下存在，如 $Mn(CO)_5$或 $Co(CO)_4$。

### 4.5.2 互换机理

一些软的亲核试剂表现出二级缔合取代功能，甚至与 $Mo(CO)_6$的取代反应也是如此。但是，当 $L^i$进攻配合物时，分子是如何重排以避免 20e 的构型，目前尚不清楚。我们已知不太可能出现 20e 的中间体，但是 20e 的过渡态似乎是存在的。简言之，中间体是一个独立存在的单元。而过渡态的存在时间与分子的振动频率相当，大约是 $10^{-13}$s。所以一个不稳定的 20e 过渡态的出现也是常见的。在这种情况下，尽管 $L^i$与 $L^d$同时连接在金属上，但是相对于稳定中间体的 L—M 键而言，它们与金属所形成的键要弱得多。这就是所谓的交换取代机理(the interchange mechanisms of substitution)，记为 I。

### 4.5.3 配位不饱和物种的重排

当一个 18e 配合物失去一个配体在金属上形成一个空位时，仍存在于金属上的其他配体发生重排填补所形成的空位的情况很常见。这个过程类似于我们之前在式 4.38～4.42 中看到的逆过程。例如，式 4.47 显示的乙酸根可以螯合。这个重排产物可能是稳定的，这时就能直接观察得到，也可能是不稳定的，此时进攻配体 $L^i$可以将其取代。在有机化学中，与此最接近的例子是邻位基团参与效应(式 4.48)：



(4.47)

$$\text{X-CH}_2\text{-O-C(=O)CH}_3 \xrightarrow{-X^-} \overset{+}{\text{C}}\text{H}_2\text{-O-C(=O)CH}_3 \xrightarrow{Nu^-} \text{Nu-CH}_2\text{-O-C(=O)CH}_3 \quad (4.48)$$

这种配位的不饱和中间体的稳定化能加速取代反应。另外，通过计算得到的配位不饱和中间体可能不是它们实际显示的样子。如加热 $Mo(N_2)_2(PMe_2Ph)_4$，脱掉 $N_2$分子，得到 Mo $(PMe_2Ph)_4$(**4.22**)。

$$Mo(N_2)_2(PMe_2Ph)_4 \xrightarrow{heat} (\eta^6\text{-}C_6H_5PMe_2)Mo(PMe_2Ph)_3 \quad (4.49)$$

**4.22**

配合物 **4.22** 看上去像是 14e 型，但实际上，它通过 $\eta^6$ 芳环连接磷键重排成 18e 构型的配合物。显而易见，18e 体系可以通过以下几种方式发生重排形成二聚物。比如，通过潜在的桥键配位体(式 4.51)、抓氢键配体(式 4.53)或环金属化作用(式 4.50 和式 4.52)，即一个配体的 C—H 键对金属发生了氧化加成。

$$Cp_2WH_2 \xrightarrow[-N_2]{h\nu} [CpW(H)(\mu\text{-}\eta^1{:}\eta^5\text{-}C_5H_4)]_2 \quad (4.50)$$

$$ReCl(N_2)(PMe_2Ph)_4 \xrightarrow[-N_2]{heat} (PMe_2Ph)_4Re(\mu\text{-}Cl)_2Re(PMe_2Ph)_4 \quad (4.51)$$

$$Fe(PMe_3)_4 \rightleftharpoons (Me_3P)_3Fe(H)(CH_2PMe_2) \quad (4.52)$$

$$W(CO)_3(PCy_3)_2(H_2) \longrightarrow W(CO)_3(PCy_3)_2 \text{（C—H…W 抓氢键）} \quad (4.53)$$

Yellow　　Purple

一些高配位的不饱和体系也是存在的，如 $Cp_2^*ScMe$、$Cr(CH_2Ph)_4$、$Pt(Pcy_3)_2$ 或$[Rh(PPh_3)_3]^+$。在这些例子中，较大配体的空间体积可能起着稳定化合物的作用。

## 4.6　光化学取代

一种物质吸收光后就会发生光化学反应。在这个过程中，一个电子被激发后，基态的电子结构变成激发状态。这种状态最长也只维持仅 $10^{-6}\sim10^{-9}$ s，所以任何光化学反应发生时，激发态的反应是很迅速的，包括外部试剂参加的两分子反应步骤经常太慢对反应贡献很小。如果分子吸收一个光子而形成产物，那么产量就是定量转化的，量子产率 ($\Phi$) 被认为是 1。另外，电子返回基态，化合物要么发射光(荧光)，要么放热；这种情况下，化学反应不发生，量子产率 $\Phi$ 小于 1。

### 4.6.1　羰基

$W(CO)_6$通过光照使 CO 的取代反应加速。例如，在 THF 溶剂中，在紫外光照射的条件下，可以得到 $W(CO)_5(THF)$。这是个很有用的合成中间体，因为此中间体可以与许多配体发生快速的热取代反应得到配合物 $W(CO)_5L$；通过加热 $W(CO)_6$和 L 则得不到 $W(CO)_5L$，只能得到 *fac*-$W(CO)_3L_3$。此类反应机理是光子的引入使 $d_\pi$电子激发到 $d_\sigma$态，即 M—L 的 $\sigma$ 反键轨道，消除取代反应在激发态时进行得更快。已知原料的紫外可见光谱对于设计一个实验很重要。反应所用波长的紫外光必须能够被原料所吸收，而如果产物也吸收此波长的光，则会使反应产率降低。高吸光的分解产物通过吸收所有光线而使光反应停止。

根据所使用光的波长不同，$W(CO)_5L$ 可以脱去处于 L 对位的 CO，也可以脱去基团 L，这一点可以用图 4.5 所示的晶体场模型解释。由于存在着配体 L，$W(CO)_5L$的对称性小于正八面体，$d_\pi$和 $d_\sigma$按经典的方式裂分。一般而言，相对于 CO，配体 L 是低场配体，占据着 $z$ 轴，所以 $d_z^2$轨道相对于$d_{x^2-y^2}$轨道更稳定。就如 1.5 节中所看到的，M—L 的 $\sigma^*$ 反键轨道 $d_{x^2-y^2}(\sigma_{xy}^*)$在 $xy$ 平面起着重要作用，而配体 $d_z^2(\sigma_z^*)$处于 $z$ 轴。也就是说，以频率为 $\nu_1$的光照射使得 $d_\pi$轨道激发到$\sigma_z^*$ 轨道，这就使得处于 $z$ 轴的 L 配体不稳定。而 $\nu_2$的光照使得 $d_\pi$轨道激发到$\sigma_{xy}^*$轨道，使得处于 L 对位的基团 CO 不稳定，因为这些基团处于 $xy$ 平面。若 L 是吡啶，其合适的照射波长分别为～400 nm($\nu_1$)和 <250 nm($\nu_2$)。这种方法通常被用于合成 *cis*-$Mo(CO)_4L_2$配合物。

$W(CO)_4(phen)$的适宜光照波长位于紫外和可见光区，分别是 366nm 和 546nm，前一波长可以使得金属的 $d_\pi$ 电子激发到 $d_\sigma$ 态，我们将其称为配体场(ligand field，LF)带。546 nm 处谱带是金属-配体核移(metal-to-ligand charge

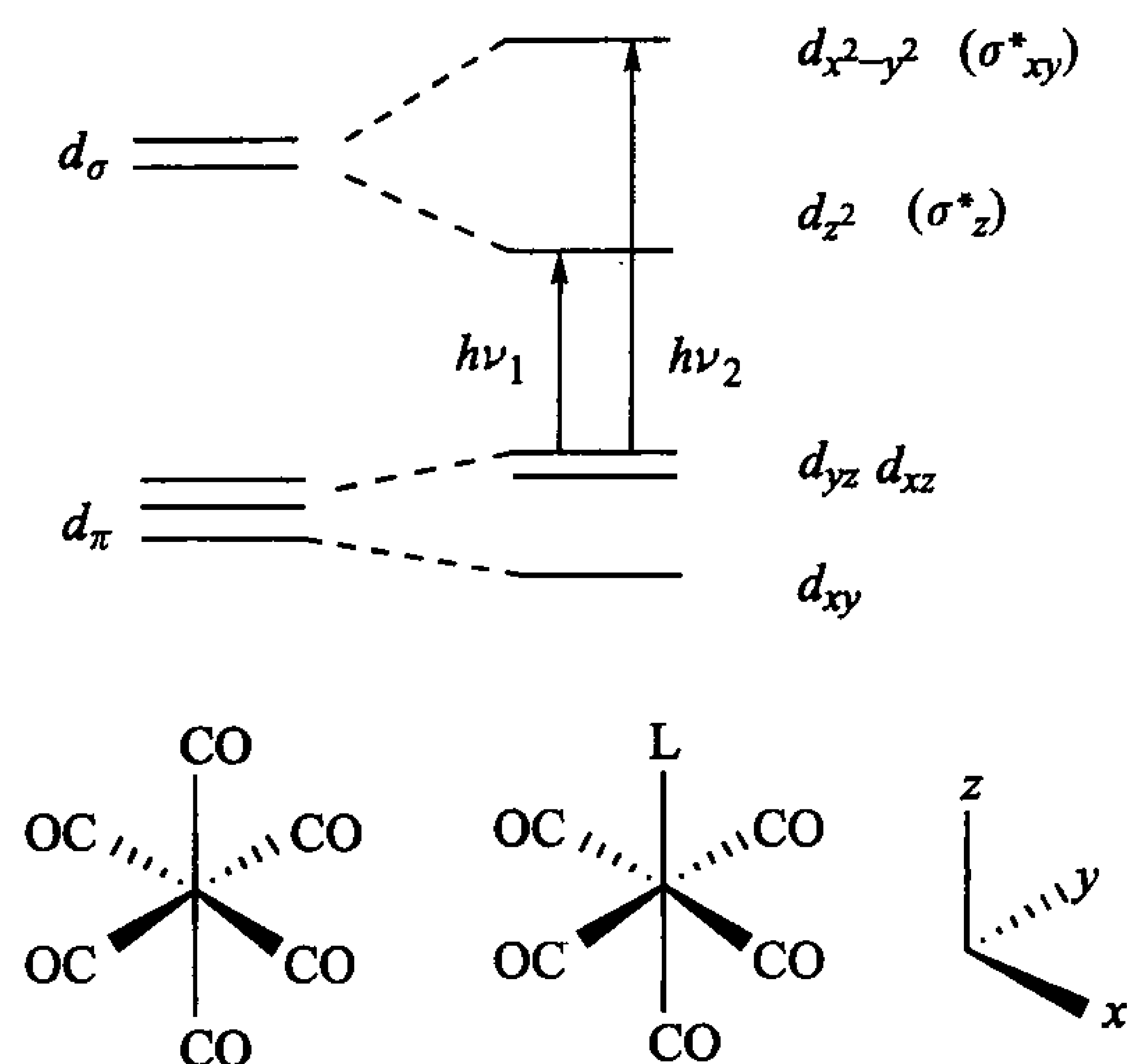



图 4.5　配合物 $M(CO)_5L$ 选择性光分解的晶体场原理。频率 $\nu_1$ 光的照射使占有轨道上的一个电子被激发到 $\sigma^*$ (z)空轨道上，从而帮助激活 z 轴方向的配体。频率 $\nu_2$ 光激活 xy 平面上的配体

transfer，MLCT)带，它将金属 $d_\pi$ 电子激发到联吡啶配体 $\pi^*$ 状态上；即含有 17e 金属的激发态和还原配体 $W^{\bullet +}(CO)_4(phen^{\bullet -})$。以上任何一种光照都可以使配体被 $PPh_3$ 取代而生成 $W(CO)_3(PPh_3)(phen)$。

加压也可以使配合物的加成取代反应加速，因为过渡态的 $L_nM\cdots L'$ 体积要小于之前独立的 $L_nM$ 和 $L'$ 分子；相反，减压对消除取代反应有利，因为 $L_{n-1}M\cdots L$ 体积要大于 $L_nM$。尽管如此，在实际作用中，有几百个环境参数需要考虑。Van Eldik 的研究表明加压使 $W(CO)_4(phen)$ 的金属-配体荷移带的光取代反应加速，而使配体场带的光取代反应减速，这可能是由于金属-配体荷移带的激发态中含有 17e 的金属 W 物种。由于受激作用形成 M—L$\sigma^*$ 态，配体场带过程是显而易见的消除取代反应。

像$(\eta^6\text{-}C_7H_8)Cr(CO)_3$这样的配合物通过失去环庚三炔发生热取代反应。尽管三炔是多齿配体，但是相对于 CO 强的键合，其作用力还是相对较弱。相反，在 366 nm 条件下可以得到$(\eta^6\text{-}C_7H_8)Cr(CO)_2L$，这是由于相对于多齿配体，单齿配体更容易受 $\sigma^*$ 轨道占据的影响，因为多齿配体同时占据着分子的两个或三个轴。在$[CpFe(\eta^6\text{-}PhCH_3)]PF_6$的光取代反应中，由于 Cp 是多齿配体且拥有更强的配位键，芳烃先于 Cp 脱去。

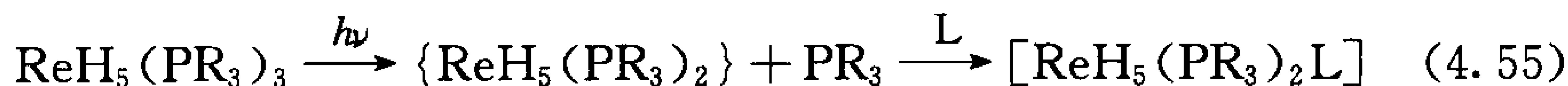
### 4.6.2　其他光化学反应

光解可以使配合物中的 $H_2$ 发生还原消除，如式 4.54，此过程是通过溶剂的

C—H 氧化加成得以实现的。另外，光解还可以使配体脱去 $PR_3$，随后发生取代反应(式 4.55)。



$$Cp_2WH_2 \xrightarrow{h\nu,\ \text{benzene}} Cp_2WPhH + H_2 \quad (4.54)$$



$$ReH_5(PR_3)_3 \xrightarrow{h\nu} \{ReH_5(PR_3)_2\} + PR_3 \xrightarrow{L} [ReH_5(PR_3)_2L] \quad (4.55)$$

还有一种重要的光解反应是 M—M 的均裂反应。此过程所得到的一般都是奇数电子部分而不稳定。例如，$Mn_2CO_{10}$ 中 CO 被 $PPh_3$ 取代的光解取代反应就经历一个 17e 中间体 $Mn(CO)_5$ 过程。式 4.57 是一个很有趣的例子，CO 被一个非 $\pi$ 电子受体 $NH_3$ 取代，使得金属的电子云密度增加。此反应经历一个链反应机理，19e 中间体 $Mn(CO)_3(NH_3)_3$ 将一个电子转移给 17e$Mn(CO)_5$ 从而得到一个歧化的产物(**4.23**)。



$$Mn_2(CO)_{10} + PPh_3 \longrightarrow Mn_2(CO)_9(PPh_3) + CO \quad (4.56)$$



$$Mn_2^0(CO)_{10} + NH_3 \longrightarrow [Mn^I(CO)_3(NH_3)_3]^+[Mn^{-1}(CO)_5]^- \quad (4.57)$$

**4.23**

## 4.7　取代反应的空间和溶剂效应

如 4.4 节中，缔合取代反应速率会随着配体 L 的改变而改变，究竟是 L 的什么性质起着改变反应速率的作用呢？由于配体的 $\sigma$ 效应、$\pi$ 效应、空间位阻效应都可能起作用，因此影响速率的因素很复杂。一个理想的方法[22]就是假设以上这些因素中 $\sigma$ 效应是最主要的因素，观察到的速度与 L 的 $pK_a$ 成一定的比例。$pK_a$ 衡量的是 L 结合质子的能力，与配体的 $\sigma$ 供电子能力，Tolman 参数相关。对于体积小的配体 L，其速率可以很好地用式 4.58 推测出来。其中 $\alpha$ 和 $\beta$ 是实验测得的常数，它对任何配合物而言都是恒定的。

$$\lg k_\sigma = \alpha + \beta(pK_a) \quad (4.58)$$

式中，$\alpha$ 指的是配合物本身的活性，$\beta$ 是衡量配体的 $\sigma$ 供电子强度对反应速率影响的程度。以上所得结果是 Hammett 类型的线性自由能(linear free energy，LFE)关系式。但是，体积大的配体的实际反应速率比用式(4.58)推测的要低。

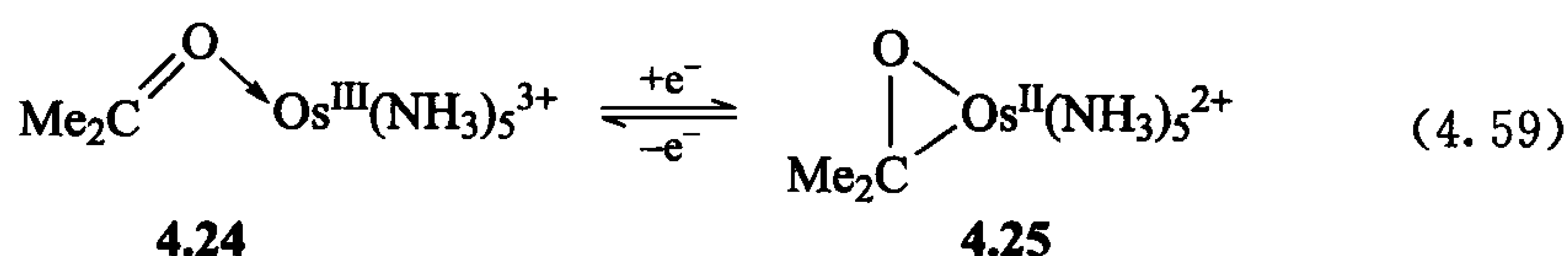
### 4.7.1　溶剂及弱配位能力的配体

像乙腈、吡啶、二甲基亚砜(DMSO)和 $N,N$-二甲基甲酰胺(DMF)这些普通溶剂容易成键而改变反应的预期产物。一些物种只能溶解于这些可以与金属成键的溶剂中。DMF 通过 CO 与金属相连，这是因为 N 上的孤对电子可以与 CO 形成共振式 $MeN^+{=}CH{-}O^-$。

DMSO 既可以通过 S 与金属成键，也可以通过 O 与金属成键。在形成配合物

时其空间位阻，软硬度都起一定的作用。例如，在没有空间位阻的情况下，软的Ru(II)可以形成S成键的$[Ru(DMSO)_2bipy_2]^{2+}$配合物，后者在光照的条件下转变为O成键配合物，而黑暗中又转变为S成键的结构。$CS_2$在金属有机中较少使用，因为它可以与很多金属作用。$SO_2$使用得较多，特别是低温NMR溶剂。

四氢呋喃、丙酮、乙醇等溶剂的配合能力较弱，但使用较多。前过渡金属对含有不稳定离子的溶剂很敏感，但是依情况不同而定。以上所有溶剂都可以当成弱配位能力的配体使用，它们形成的配合物在反应中都是很有用的。例如，丙酮往往可以通过氧原子与金属形成$\eta^1$配合物(**4.24**)，但是作为两可配体，丙酮也可以通过C和O形成$\eta^2$配合物，如**4.25**(式4.59)。对于位阻小，反馈作用强的金属化合物而言，易形成后者。式4.59显示了丙酮由$\eta^1$型如何转化$\eta^3$型的，在此转变过程中金属的氧化态也随之发生变化。强的$\pi$电子给体金属易于形成$\eta^2$型配合物，如Os(II)。



(4.59)

卤代烃溶剂容易氧化，会破坏敏感化合物。相对于$CH_2Cl_2$，$PhCF_3$是一个有用的非氧化溶剂。卤代烃可以形成稳定的配合物，其中一些配合物已经通过晶体结构表征，如$[IrH_2(IMe)_2(PPh_3)_2]^+$。尽管这些溶剂配体形成键的强度较弱，通过改变空间位阻，金属的存在可以增加卤代烃的亲核反应速度，强烈地影响反应的选择性。例如，卤代烃的键合有利于烯胺碳上的烷基化反应，而不利于氮上的烷基化反应。

芳烃原则上是可以与金属成键，但是成键往往很慢，或者是没有外界干涉下，完全用芳烃作溶剂在热力学上是不利的。烷烃往往是稳定的非配位化合物(但与12.4节所述不同)。很多配合物在烷烃类有机溶剂中的溶解度不好，但是在乙基环已烷中的溶解度却很好，可能是由于这种溶剂分子堆积的较少，反而留下较多的空隙提供给配合物。由于配合物与烷烃溶剂之间作用较小，配合物在烷烃溶剂中得到较好的红外谱图，其吸收峰非常尖锐。

有时，甚至氙也可以作为配体，如Seidel和Seppelt得到的配合物$[Au(Xe)_4][Sb_2F_{11}]_2$，它足够稳定，可用于X射线结构研究[23]。

### 4.7.2 "非配位"阴离子

对于一个离子配合物而言，选择一个能与金属相连的抗衡离子是很重要的。一些常用的阴离子被定义为"非配位离子"。$BF_4^-$是一个很有用的离子化合物，但$BF_4^-$中的$F^-$可与金属配合形成金属氟化合物，这是大家共知的一个问题，特别是

那些亲氟的前过渡金属元素。现在已知 $BF_4^-$ 作为一个配体通过 B—F—M 桥键与金属形成配合物。此外，$SbF_6^-$ 键合能力较差，$BPh_4^-$ 可以形成 $\eta^6$ 芳基配合物。$[B(3,5\text{-}\{CF_3\}_2C_6H_3)_4]^-$、$[BAr_4{}^F]^-$ 和“barf”离子是目前已知的最好的非配位阴离子[24]。现在已分离出来许多亲电性很强、低配位的阳离子，如 14e 的 $[IrH_2(PR_3)_2]^-$。甚至 $Ar^F$ 在某些时候也可以与金属配合[25]。$Ph_3P=N=PPh_3^+$ 是许多阳离子中被广泛使用的一个离子。抗衡离子的选择是很广的，其目的就是稳定大的有机金属离子的离子格。

一些导电能力差的有机溶剂，如 $CH_2Cl_2$，由于其较容易形成离子对。这种情况下，抗衡离子不同可以得到不同的结果[26]。

- 增加 CO 的反馈作用可以降低 $\nu$(CO)，削弱 CO 键使得 C 上的电子云密度降低(4.1 节)。
- $PR_3$ 配体的性质可以通过空间，电子效应加以预测。
- 18e 的配合物已进行消除取代反应机理(一级取代机理)，其他配合物往往按照加成取代机理进行(二级取代机理)(4.4 节)。

## 参 考 文 献


[1] G. Pampaloni, G. Tripepi, *J. Orgenometal. Chem.* **594**, 19, 2000.

[2] C. Bach, H. Willner, C. Q. Wang, S. J. Retting, J. Trotter, F. Aubke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **35**, 1974, 1996; E. Bernhardt, H. Willer, V. Jonas, W. Thiel, F. Aubke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **39**, 168, 2000.

[3] W. Hieber, E. O. Fisher, E. Bockly, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **269**, 308, 1952.

[4] J. E. Ellis, *Inorg. Chem.* **45**, 3617, 2006.

[5] J. Y. Wang, Z. A. Luthey-Schulten, K. S. Suslick, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA.* **100**, 3035, 2003.

[6] T. W. Hayton, P. Legzdins, W. B. Sharp, *Chem. Rev.* **102**, 935, 2002.

[7] M. H. Lim, D. Xu, S. J. Lippard, *Nature Chem. Biol.* **2**, 375, 2006.

[8] J. W. Peters, R. K. Szilagyi, A. Naumov, T. Douglas, *FEBS Lett.* **580**, 363, 2006. M. Bruschi, G. Zampella, P. Fantucci, L. De Gioia, *Coord. Chem. Rev.* **249**, 1620, 2005.

[9] B. A. Mackay, M. D. Fryzuk, *Chem. Rev.* **104**, 385, 2004.

[10] M. Yamanaka, K. Mikami, *Organometallics* **24**, 4579, 2005.

[11] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **77**, 313, 1997. K. A. Bunten, L. Z. Chen, A. L. Fernandez, A. J. Poe, *Coord. Chem. Rev.* **233**, 41, 2002.

[12] O. Kuhl, *Coord. Chem. Rev.* **249**, 693, 2005.

[13] A. B. P. Lever, *Inorg. Chem.* **30**, 191, 1980.

[14] Z. Freixa, P. W. N. M. van Leeuwen, *Dalton Trans.* **2003**, 1980.

[15] C. Müller, Z. Freixa, M. Lutz, A. L. Spek, D. Vogt, P. W. N. M. van Leeuwen, *Organometallics* **27**, 834, 2008.

[16] (a) L. Perrin, E. Clot, O. Eisenstein, J. Loch, R. H. Crabtree, *Inorg. Chem.* **40**, 5806, 2001. (b) K. D. Cooney, T. R. Cundari, N. W. Hoffman, K. A. Pittard, M. D. Temple, Y. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.* **125**,

4318,2003.

[17] D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbai, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **100**, 39, 2000.

[18] J. A. Mata, A. R. Chianese, J. R. Miecznikowski, M. Poyatos, E. Peris, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Organometallics* **23**, 1253, 2004.

[19] I. J. B. Lin, C. S. Vasam, *Coord. Chem. Rev.* **251**, 642, 2007.

[20] D. Schroder, S. Shaik, H. Schwarz, *Acc. Chem. Rev.* **33**, 139, 2000. A. Petit, P. Richard, I. Cacelli, R. Poli, *Chem. Eur. J.* **12**, 813, 2006.

[21] D. AStruc, *Acc. Chem. Rev.* **33**, 287, 2000.

[22] M. R. Wilson, A. Prock, W. P. Giering, A. L. Fernandez, C. M. Haar, S. P. Nolan, B. M. Foxman, *Organometallics* **24**, 2758, 2002.

[23] S. Seisel, K. Seppelt, *Science* **290**, 117, 2000.

[24] S. D. Ittel, L. K. Johnson, M. Brookhart, *Chem. Rev.* **100**, 1169, 2000.

[25] H. Salem, L. J. W. Shimon, G. Leitus, L. Weiner, D. Milstein, *Organometallics* **27**, 2293, 2008.

[26] J. Lacour, V. Hebbe-Viton, *Chem. Soc. Rev.* **32**, 373, 2003.

## 练　习　题

1. (a)你认为 18e 的金属羰基卤化物 $M(CO)_nX$ [X 为卤素]解离成 $X^-$ 和金属羰基阳离子的速度与 $M(CO)_nH$ 解离成 $H^+$ 和金属羰基阳离子的速度相比，哪一个更快？(b)假设有一种 18 电子羰基化合物 $M(CO)_nX$，其上述两个过程都能发生，请比较溶剂在这两个过程中所引的作用。
2. 请给出有关以上两个过程的例子，并且比较溶剂在二者中的作用。$Ni(CO)_4$ 和 Co(*lin*-NO)$(CO)_3$ 都是四面体构型，为什么 Ni 配合物经历解离取代机理，而 Co 配合物经历缔合取代机理？
3. 用三乙胺氧化物取代下列配合物的羰基，请预测其活性，并将活性由小到大进行排列：$Mo(CO)_6$，$Mn(CO)_6^+$，$Mo(CO)_2(dpe)_2$，$Mo(CO)_5^{2-}$，$Mo(CO)_4(dpe)$，$Mo(CO)_3(NO)_2$。
4. 请选择一种物理参数对上述羰基配合物的活性进行预测，并列出活性次序。
5. 请给出式 4.50～4.53 中金属配合物的金属电子数、氧化态、配位数。
6. 为什么有机胺($NR_3$)对于低共价金属而言配合能力较弱？对于以上的金属而言，你认为 $NF_3$ 是一个好的配体吗？请详述其中的各种因素。
7. 为什么配体 $P(OMe_3)$ 不能完全从配合物 $NiL_4$ 中解离，配体 $PMe_3$ 含有几乎相同的圆锥角，而 $PMe_3$ 则可以完全从 $NiL_4$ 中解离，请给出可能的原因。
8. 请分析下列化合物(并非所有的化合物都是稳定的)是易发生加成取代还是易发生解离取代反应：$CpFe(CO)_2L^+$，$Mn(CO)_5$，$Pt(PPh_3)_4$，$ReH_7(PPh_3)_2$，$PtCl_2(PPh_3)_2$，$Ir(CO)(PPh_3)_2$。
9. 请给出下列化合物的最有利结构：$Rh(cod)(BPh)_4$，$(indenyl)_2W(CO)_2$，$PtMe_3I$，$(cot)(PtCl_2)_2$，$(CO)_2RhCl$。

10. 当受到不同进攻配体的进攻时，$Mn(CO)_6$发生的取代反应得到不同异构体的产物，请给出两种情况将得到什么样的产物？a)单齿且具有强的反位效应配体。b)双齿且具有弱反位效应的配体。
11. $NO^+$与CO具有相同电子配体且能够取代CO，式4.60像是一个有利的反应，请分析式4.60所示的过程是否能够发生。



$$Mo(CO)_6 + NOBF_4 \longrightarrow Mo(NO)_6(BF_4)_6 + 6CO \qquad (4.60)$$

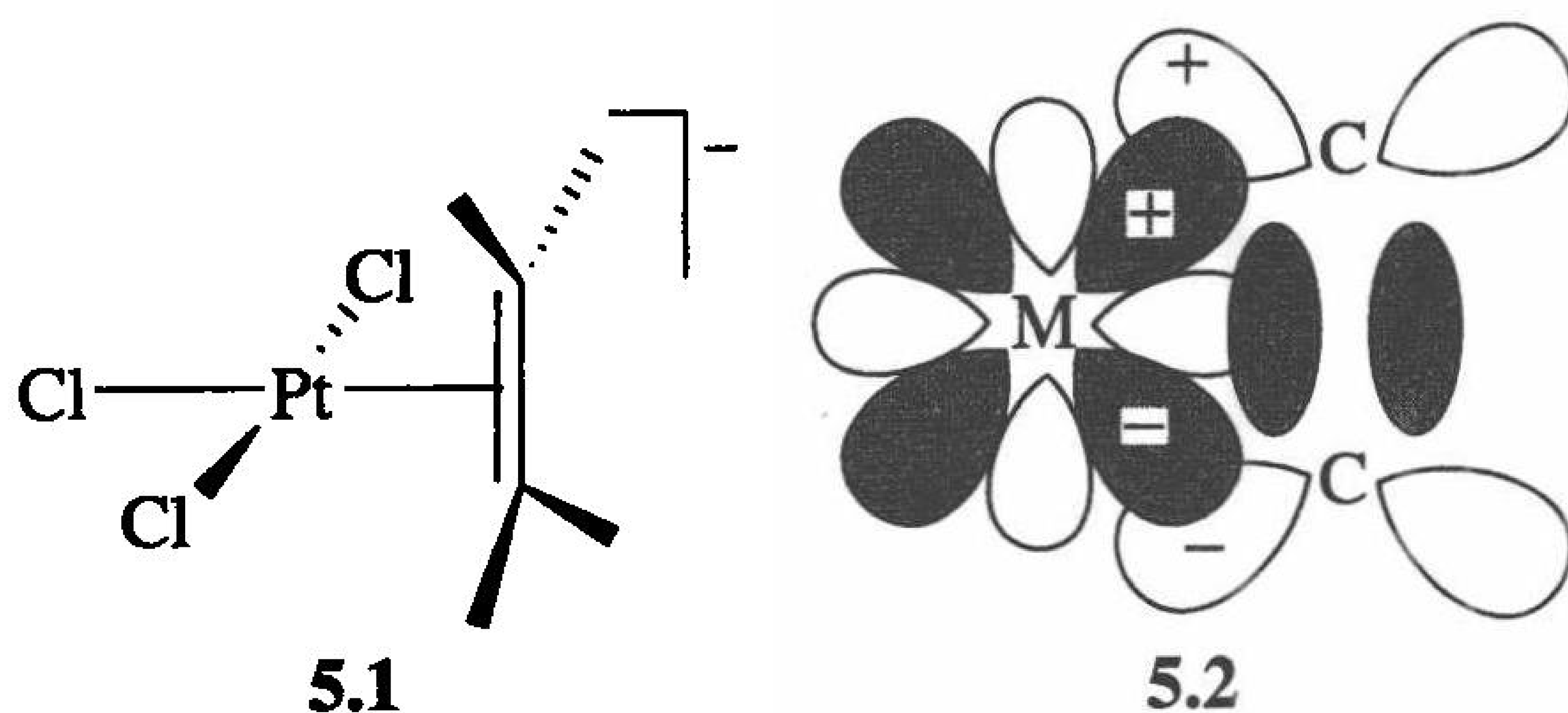
12. $Fe(CO)_5$失去一个羰基的速度很慢，但是在酸的条件下，此反应的速度会增加。请给出可能的解释。当CO被取代时，随着羰基的伸展频率$\nu(CO)$的增加，取代速度增加，请给出一个原因。
13. 请用表2.10预测$[Co(CO)_6]^{3+}$的$\nu(CO)$最高值出现在什么位置，由此试分析以上配合物是否值得去合成。
14. 相对于$PEt_3$，三级氨$NEt_3$与低共价金属较少形成配合物，是什么原因使得二者产生如此的差别。尽管如此，$(Et_3N)W(CO)_5$是可以分离到的，是什么原因使得该配合物可以稳定存在。
15. 假如存在一个$L_nM$配合物，当L为X-phos(**4.11**)时，该配合物是否会通过芳基C—H键插入发生环金属化反应？请给出其中相关的原因。

# 第 5 章　π 键合配体配合物

本章我们通过 π 配合物继续考查不同类型的配体。

## 5.1　烯烃和炔烃配合物

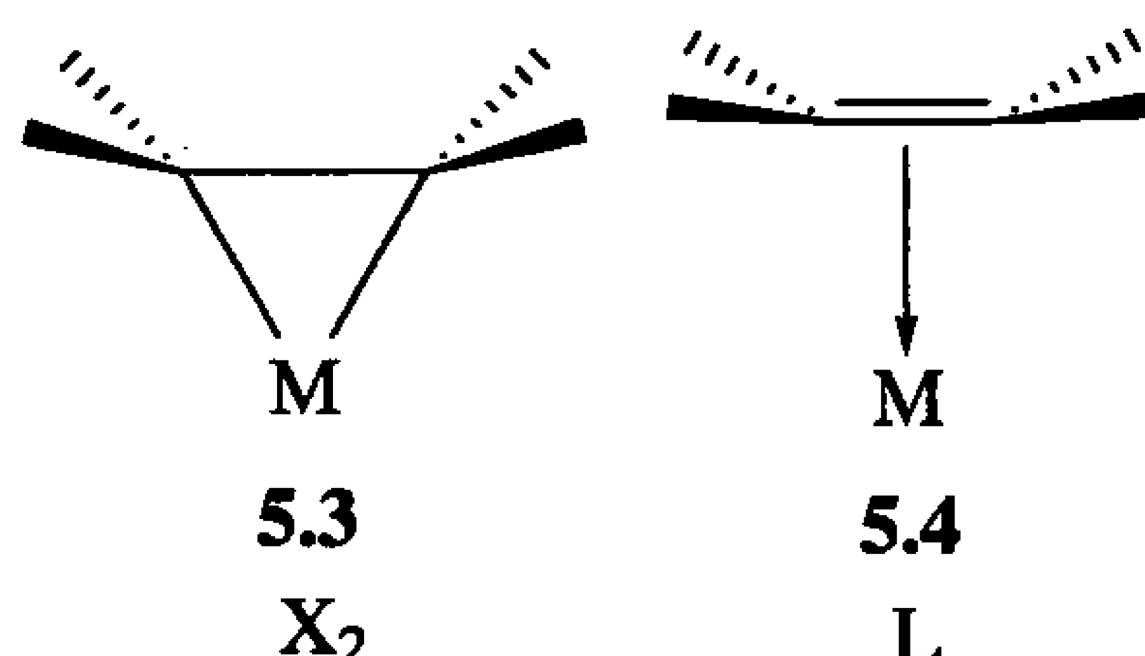
1827 年，Zeise 从 $K_2PtCl_4$ 和 EtOH 的反应中得到一种他假定为 KCl・$PtCl_2$・EtOH 的新化合物。直到 20 世纪 50 年代才确定蔡斯盐的真实结构是 $K[PtCl_3(C_2H_4)]\cdot H_2O$(**5.1**)，该结构含有一个乙烯配体和一个结晶水，其中配位的乙烯是由乙醇脱水而形成。如 **5.4** 所示，金属与乙烯的两个碳原子成键，而四个 C—H 键背离金属轻微弯曲，这使金属与烯烃的 π 电子有效结合。对于蔡斯盐，最好的成键图是 Dewar-Chatt 模型所给出的[1]。它涉及 C═C π 电子对金属空 $d_\sigma$ 轨道的给予，所以电子对离域在三个中心：M，C 和 C′。同时它还伴随金属 $d_\pi$ 轨道对配体的 LUMO，即 C═C $\pi^*$ 轨道的反馈，如 **5.2** 所示（已占据的轨道用阴影表示，＋和－代表 Ψ 符号）。通过与 CO 中的成键类比，我们将前者归为“σ 键”，后者归为“π 键”。与 CO 情况同样，一个 σ 键对牢固成键是不够的，因此只有能够形成反馈键的金属，而不是 $d^0$ 金属如 Ti(IV)，才能很好地与烯烃成键。



**5.1**　**5.2**

在成键时，烯烃的 C═C 键变长。金属-烯烃 σ 键是通过 C═C 键上部分电子转移到金属原子上而形成，同时也使 C═C π 键电子减少，于是 C═C 键被削弱，因此也就变长。但是拉长 C═C 键的主要因素是金属反馈的强度。通过填充C═C 基团的 $\pi^*$ 轨道，反馈可以显著降低配位烯烃的 C—C 键的强度。对于弱 π 电子给体金属，这种降低是轻微的，但是对一个具有很好 π 电子给体性能的金属，它可以使其降低到几乎是一个单键。对蔡斯盐自身而言，因为 Pt(II)是弱 π 电子给体，而配体(C—C：1.375 Å)与自由烯烃(1.337 Å)更接近，所以 M—L σ 成键占据优势。其取代基仅轻微背离金属弯曲，与自由乙烯相比 C—C 距离没有被很大地拉

长。与此相反，Pt(0)则具有更强的 $\pi$ 供电子性能，在 $Pt(PPh_3)_2C_2H_4$ 中的 C—C 键距离就变得长很多(1.43 Å)。在这种情况下，对比含有最少 $\pi$ 反馈的 Dewar-Chatt 模型(**5.4**)，金属烯烃体系趋向于金属环丙烷的极限式(**5.3**)；二者都被认为是 $\eta^2$结构。




在金属环丙烷极限式中(例如，一个 $CH_2$基团被 M 取代的环丙烷)，当碳原子重新杂化从 $sp^2$变成接近 $sp^3$的杂化时，碳原子上的取代基团强烈地交叠而背离金属。乙烯上的吸电子基团也会促进反馈并且会使乙烯更强地与金属键合。例如，$Pt(PPh_3)_2(C_2CN_4)$的 C—C 距离甚至比 $C_2H_4$配合物的 C—C 距离更长。在 Dewar-Chatt 极限式中，我们把配体主要当作像 $PPh_3$一样的简单 L 配体，但在金属环丙烷极限式中，我们拥有的是一个环状二烷基，所以可以把它当作一个 $X_2$配体。在这两种情况中，我们有一个共价模型 2e 配体，但 L 结构式(**5.4**)的氧化态没有发生变化，而 $X_2$图(**5.3**)会使其氧化态增加两个单位。按照惯例，通常在表观氧化态的归属中采用 L 模型。

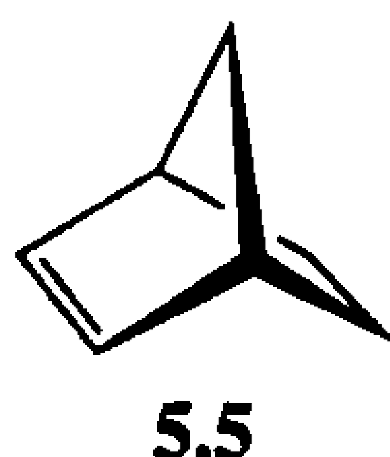
结构研究是确定任一给定的烯烃配合物在 **5.3** 和 **5.4** 之间确切结构的最好方法。在$^1$H 谱和$^{13}$C NMR 谱中，任何乙烯基质子，或者乙烯基碳原子的位置也表明其与结构之间的一个关联。例如，在金属环丙烷 $X_2$极限的情况下，乙烯基质子的共振峰在 5 ppm 处，乙烯基的碳原子共振峰发生在比自由配体更高场的 100 ppm 处，这与碳原子从 $sp^2$杂化到近 $sp^3$杂化的改变是相符合的。在 L 极限情况中配位位移通常更低些。

导致更大反馈并因此降低金属羰基物中 $\nu$(CO)的因素同样也导致烯烃配合物中的金属环丙烷特征的增加：强的给电子配体，配合物离子上的一个净负电荷，以及金属特别低的氧化态。这意味着 Pt(II)、Hg(II)、Ag(I)和 Cu(I)的烯烃配合物倾向于 L 类型或者 Dewar-Chatt 型，而 Ni(0)、Pd(0)、Pt(0)的烯烃配合物倾向于 $X_2$类型或者金属环丙烷类型。

两种极限式之间化学意义上的一个差别是 L 形式(**5.4**)倾向于在碳上带有一个 $\delta^+$ 电荷并因此带有一些伪碳正离子的特征。这是因为配体-金属间的 $\sigma$ 给予减少了配体上的电荷，并在 L 型极限式中不会通过反馈获得补偿。因此这些烯烃配合物在乙烯基碳原子上容易受到亲核进攻而不是亲电进攻，Pd(II) 烯烃配合物就是一个经典的例子。烯烃通常是参与反应的配体，而不是辅助配体。因为自由状态的简单烯烃容易受亲电进攻而不是亲核进攻，所以与金属成键的结果使烯烃的

化学特性发生反转，这是一种称为极性反转（umpolung）的现象。金属可以促进乙烯碳原子上的亲核进攻或可以抑制其上的亲电进攻。也就是说，它既可以充当活化基团又可以充当保护基团，这取决于相关的金属和配体。

因为成键原子的重新杂化导致张力的解除，所以像环丙烯和二环庚二烯（**5.5**）这样的变形烯烃与金属能非常强烈地成键。



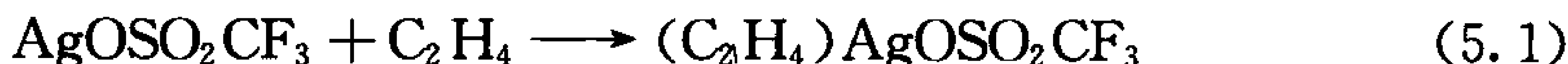
**5.5**

小环化合物中的张力主要源自其真实的 C—C—C 键角被约束得比理想的要小。这样一个烯烃在配位时张力会减少，因为乙烯基碳原子上的理想键角从与 $sp^2$ 杂化相对应的 120°下降到了与 $sp^3$ 杂化相应的 109°。在某些情况下，张力很大的烯烃只能在配合物中稳定存在。例如，1，5-环丁二烯和二环庚二烯的非共轭二烯可与金属螯合而比相应单烯的键更强，但是共轭二烯则有些不同（见 5.3 节）。烯酮类（RCH═C═O）可以有几种成键方式，包括经由 C═C 键的 $\eta^2$ 结构。

### 5.1.1　合成

烯烃配合物通常由式 5.1～5.7 所示的方法合成。

（1）低价金属上的取代反应：



$$AgOSO_2CF_3 + C_2H_4 \longrightarrow (C_2H_4)AgOSO_2CF_3 \tag{5.1}$$

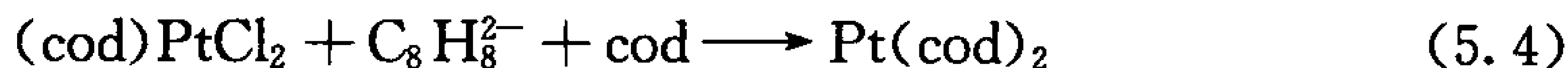


$$PtCl_4^{2-} + C_2H_4 \longrightarrow [PtCl_3(C_2H_4)]^- + Cl^- \tag{5.2}$$

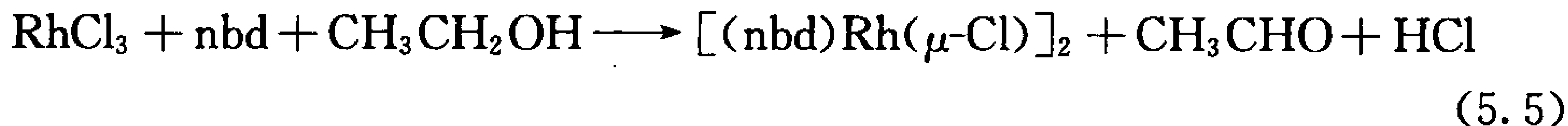


$$Cp(CO)_2Fe(Me_2C=CH_2)^+ \xrightarrow{\text{1-hexene}} Cp(CO)_2Fe(\text{1-hexene})^+ \tag{5.3}$$

（2）烯烃存在下高价金属的还原反应：

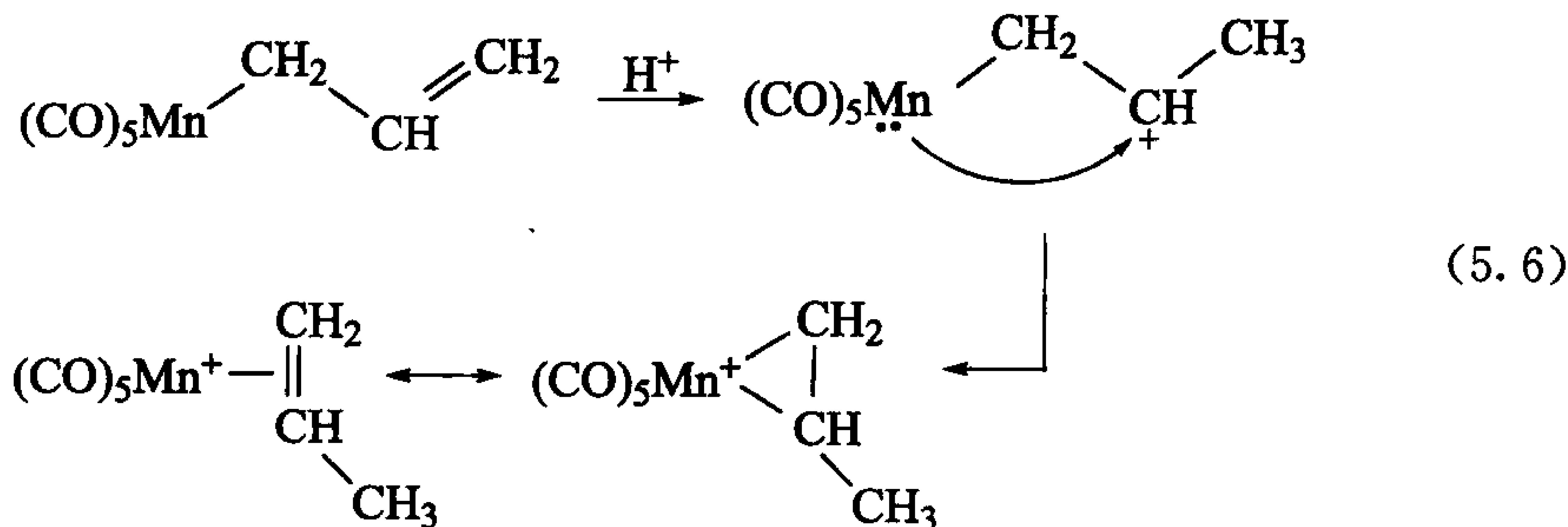


$$(cod)PtCl_2 + C_8H_8^{2-} + cod \longrightarrow Pt(cod)_2 \tag{5.4}$$

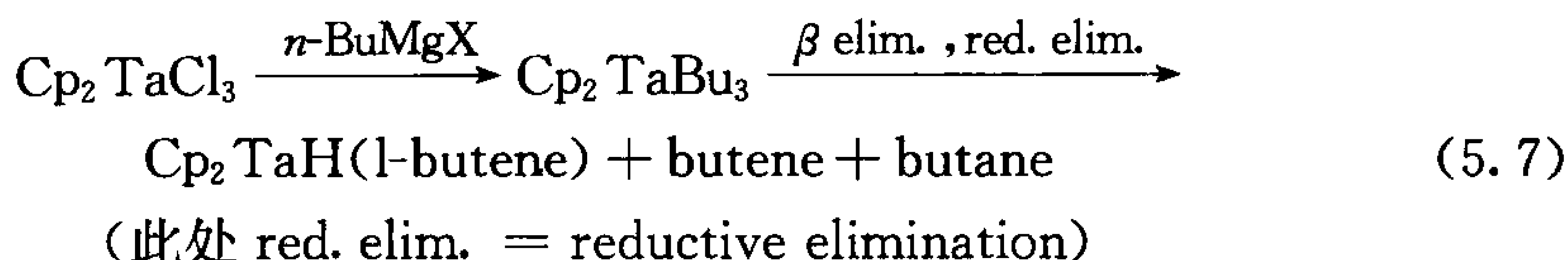


$$RhCl_3 + nbd + CH_3CH_2OH \longrightarrow [(nbd)Rh(\mu\text{-}Cl)]_2 + CH_3CHO + HCl \tag{5.5}$$

（3）利用烷基化合物和相关的物种制备：




（5.6）



$$Cp_2TaCl_3 \xrightarrow{n\text{-BuMgX}} Cp_2TaBu_3 \xrightarrow{\beta\text{ elim. , red. elim.}}$$

$$Cp_2TaH(1\text{-butene}) + \text{butene} + \text{butane} \tag{5.7}$$

（此处 red. elim. = reductive elimination）

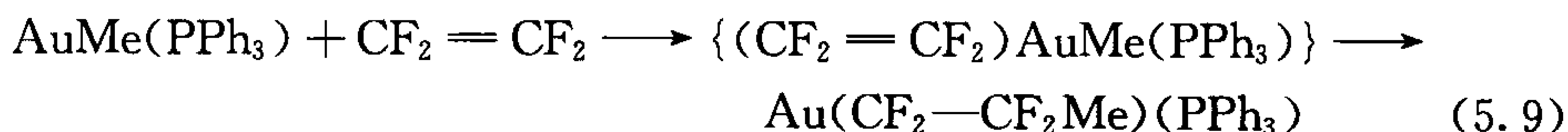
在掺银气相色谱柱上，烯烃和 $Ag^+$ 的可逆键合常被用来分离烯烃。位阻小的烯烃通常键合更强(式 5.3)。式 5.4 中的还原剂是环辛四烯的二价阴离子，这里作者可能倾向于把环辛四烯当作配体。依据式 3.26 所示机理，乙醇溶剂在式 5.5 中是还原剂。在式 5.6 的 $\eta^1$-烯丙基锰配合物中，末端亚甲基上的质子化产生一个在 $\beta$ 位有一金属的碳正离子。因为碳正离子是像质子一样的零电子配体，它能与 18e 金属配位形成烯烃配合物。式 5.7 显示了常规金属烷基化合物的制备方法，其中烷基含有一个 $\beta$ 氢。

### 5.1.2 反应

可能烯烃配体最重要的反应是插入到 M—X 键得到金属烷基化合物的反应(式 3.19 和式 3.20)。当 X=H 时，反应非常容易，经常在室温下就可以进行。此外，插入到其他 M—X 键的反应比较稀少。变形烯烃、含氟烯烃和炔烃的插入最容易。

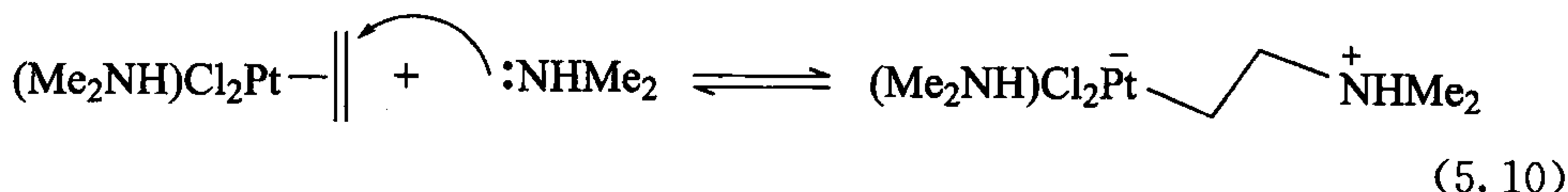


$$PtHCl(PEt_3)_2 + C_2H_4 \rightleftharpoons PtEtCl(PEt_3)_2 \tag{5.8}$$



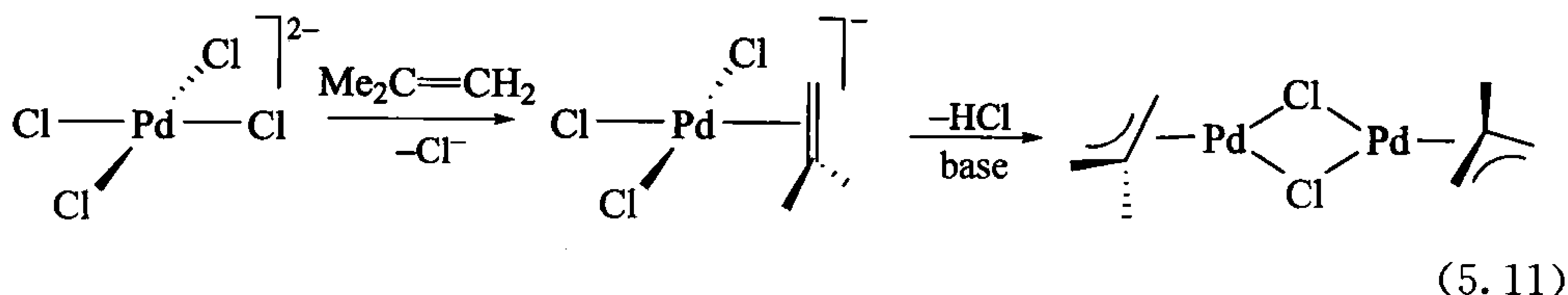
$$AuMe(PPh_3) + CF_2{=}CF_2 \longrightarrow \{(CF_2{=}CF_2)AuMe(PPh_3)\} \longrightarrow Au(CF_2{-}CF_2Me)(PPh_3) \tag{5.9}$$

当金属是一个差的 $\pi$ 电子给体时，则适用 L 模型，乙烯碳带正电荷。这种情况下我们经常观察到亲核进攻(如式 5.10 )。这是一个更加普遍的反应类型的例子——多烯或多炔的亲核进攻(8.3 节)。




(5.10)

最后，含烯丙基氢的烯烃可能经历 C—H 键的氧化加成，这是一个环金属化产生烯丙基氢配合物的过程。在所给例子中，碱的存在是为了从金属上移除 HCl 和捕捉烯丙基产物。

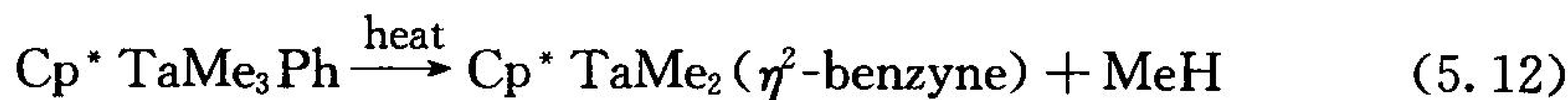



(5.11)

### 5.1.3　炔烃配合物

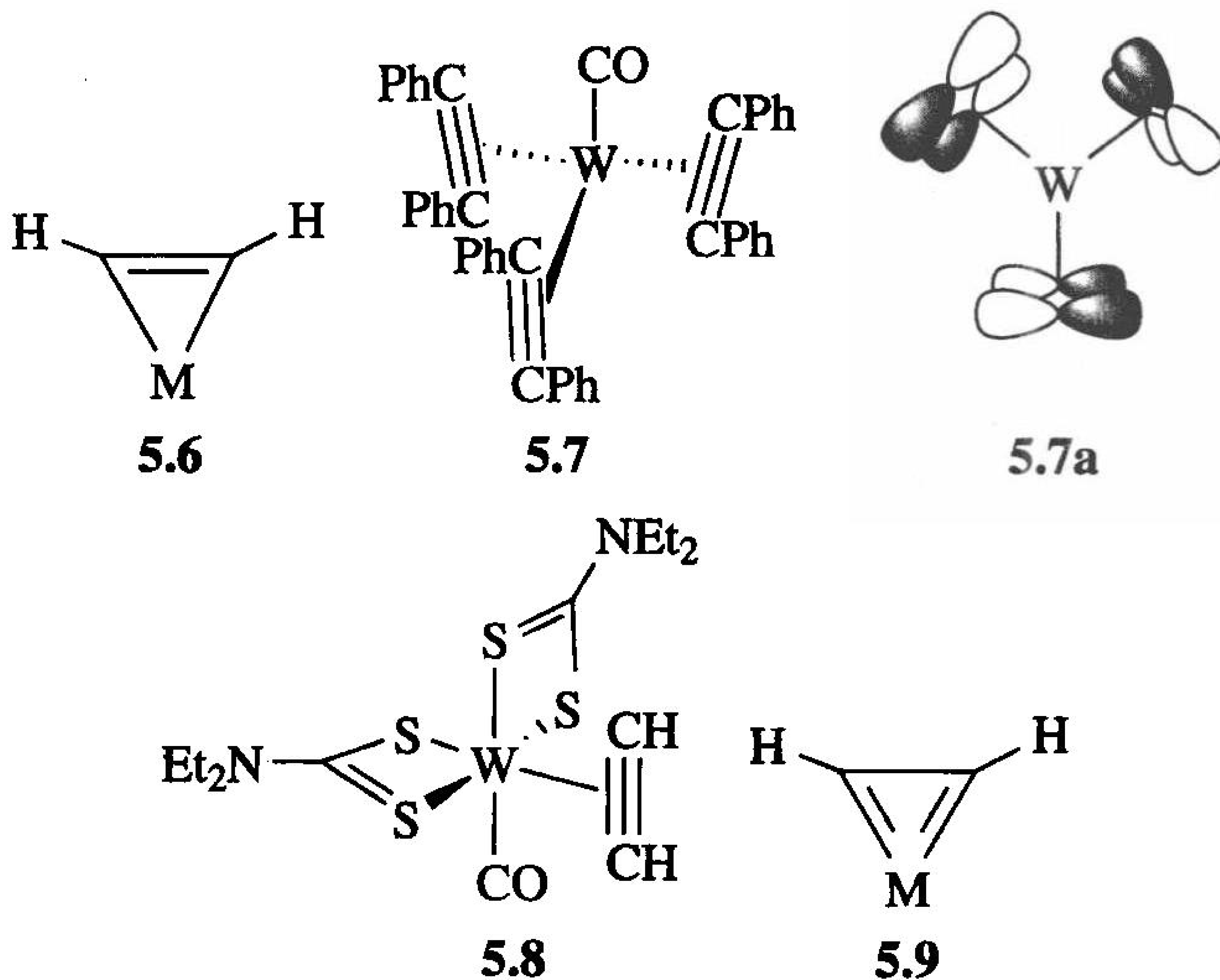
炔烃大体与烯烃相似，但更具有电负性，它们会促进反馈并且键合更强。配合物中取代基背离金属折叠 30°～40°，且 M—C 距离比相应烯烃配合物中的 M—C 距离要稍微短些。当炔烃充当 2e 给予体时，金属环丙烷模型(**5.6**)似乎是最合适的描述。更有趣的是，炔烃可以形成配位不饱和的配合物。例如，如果我们把炔烃看成一个常规的 2e 给体，**5.7** 似乎是 14e，而 **5.8** 是 16e 物种。在这种情况下炔烃也给予出它的第二个 C＝C π 轨道进行成键，该轨道与第一个 C＝C π 轨道成适当的角度。这样炔烃成为一个 4e 给体[2]，**5.8** 可以确切地描述为一个 18e 配合物。化合物 **5.7** 看上去是一个 20e 配合物，但事实上有一个配体 π 轨道组合(**5.7a**)与金属的 $d$ 轨道不匹配，所以其实际的电子数为 18e。这个 4e 给予体形式的极限价键式是双卡宾(**5.9**)，其成键将在 11.1 节中讨论。四电子炔烃的 $d^6$ 金属配合物是少见的，这是因为在已填充的金属 $d_\pi$ 轨道和第二个炔 C＝C π 成键电子对之间的一个 4e 排斥作用。

当自由炔烃有一个导致 C≡C 叁键弯曲的结构时，会引起张力，这种张力在成键时会部分消除。环己炔和苯炔是两个高度不稳定的与金属键合非常强的物种，如在[$(Ph_3P)_2Pt(\eta^2$-环己炔)]或者式 5.12 所示的产物中。一般情况下不能得到的环丁炔，在其三锇簇合物中被捕获到。



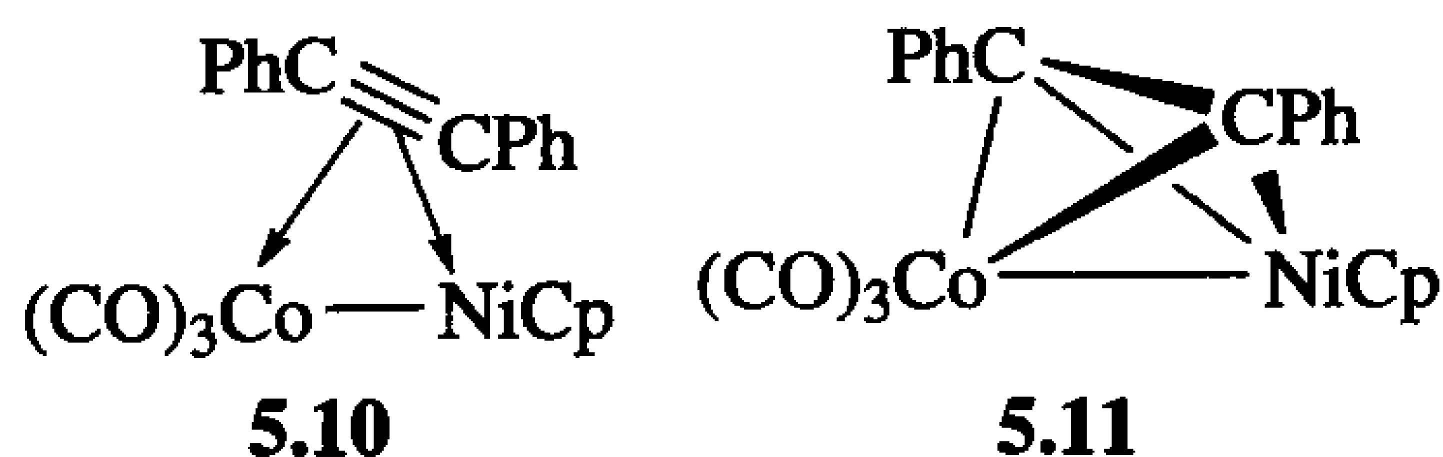
$$Cp^*TaMe_3Ph \xrightarrow{heat} Cp^*TaMe_2(\eta^2\text{-benzyne}) + MeH \qquad (5.12)$$

炔烃容易桥联成 M—M 键，在这种情况下它们对每个金属是 2e 配体(**5.10**)。在桥联 M—M 键系统中，四面体烷形式(**5.11**)与金属环丙烷是等价的。端炔 RCCH 在成键时通过分子内重排形成亚乙烯基 RHC＝C＝M(11.1 节)[3]。




5.6　5.7　5.7a

5.8　5.9




## 5.2　烯丙基配合物

在催化中，烯丙基通常是反应配体，以下面两种方式中的一种成键[4]。在单齿配位形式 **5.12** 中，它是像 Me 一样的简单 1e X 型配体，处于三齿配位形式(**5.13**)，它充当 3e LX 烯烃自由基配体。依据共振形式 **5.14a** 和 **5.14b** 来考虑 **5.13** 通常是有用的。

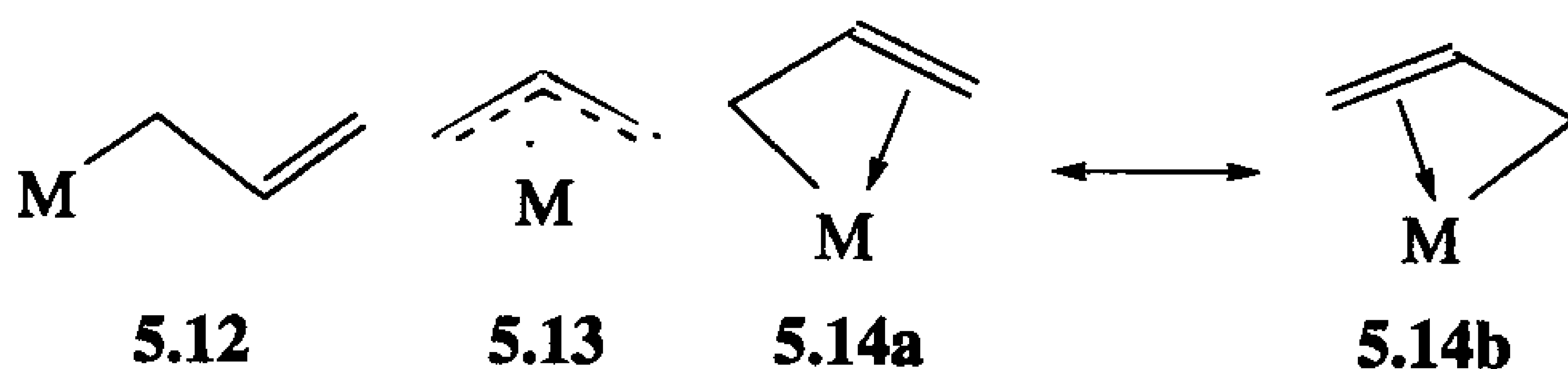
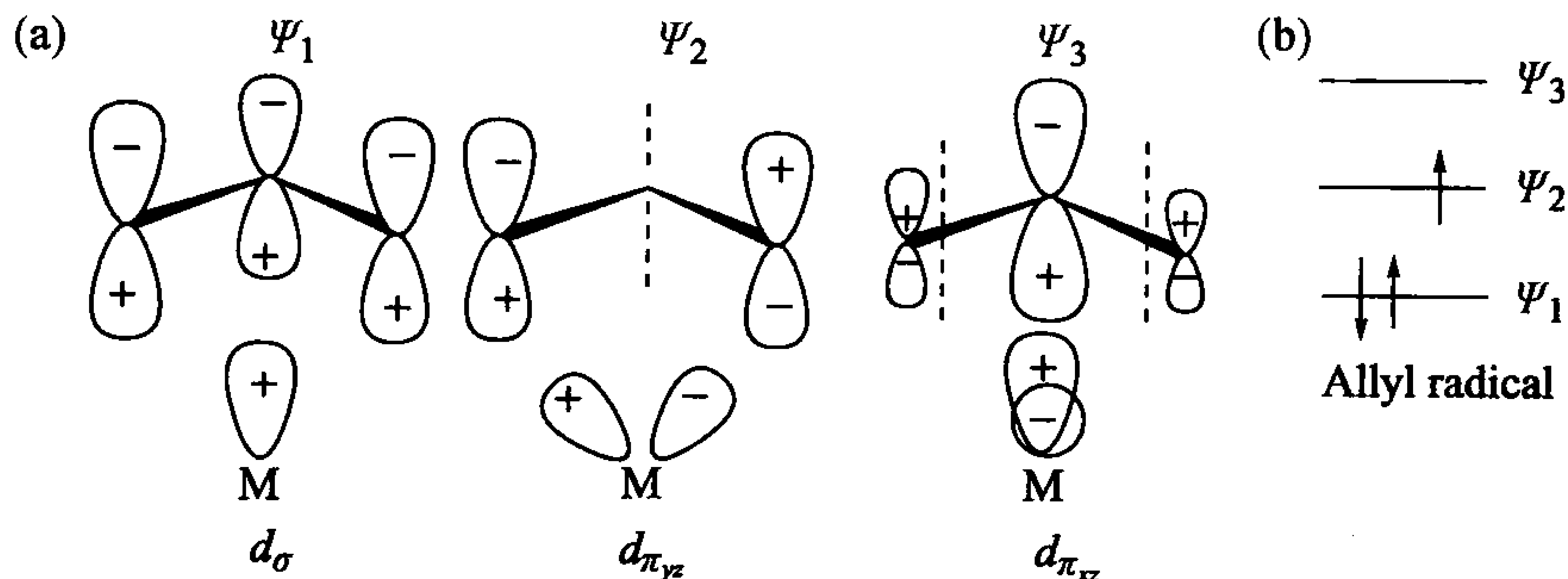



图 5.1a 显示烯丙基片段的三个分子轨道，$\Psi_1$ 与一个适当的金属 $d_\sigma$ 轨道相互作用，$\Psi_2$ 与金属上的 M($d_\pi$)轨道作用；$\Psi_3$ 不是一个前线轨道，所以其重要性可能小些。当节点数目增加，自由配体的 MOs 变得不稳定(图 5.1b)。利用此图可以理解 $\eta^3$-烯丙基配合物结构的两个特性。首先，烯丙基平面与 $xy$ 平面倾斜成 $\theta$ 角，如图 5.1c；$\theta$ 角通常为 5°～10°。如果烯丙基在这个方向上接近金属时，$\Psi_2$ 与金属 $d_{xy}$ 轨道之间的相互作用增加，如图 5.1c 所示。结构也显示烯丙基的末端 $CH_2$ 基团在 C—C 矢量周围扭转使得反式氢($H_a$)旋转至远离金属，而顺式氢($H_s$)旋转朝向金属，如图 5.1d 中箭头所示。这使得这些碳原子上的 $p$ 轨道可更直接地朝向金属，于是会进一步增加重叠。注意烯丙基取代基的系统命名法，取代基的顺式或者反式是对中心 CH 而言的。



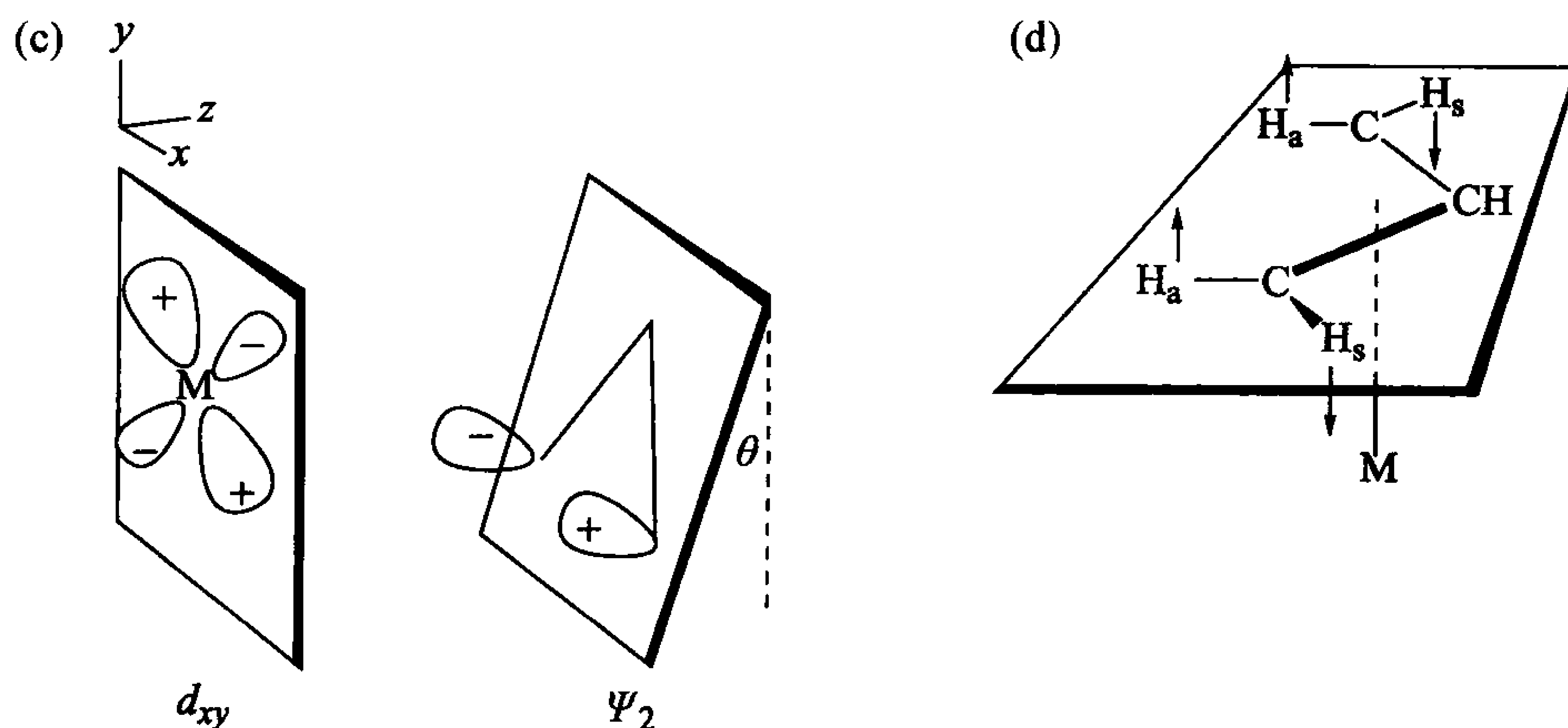
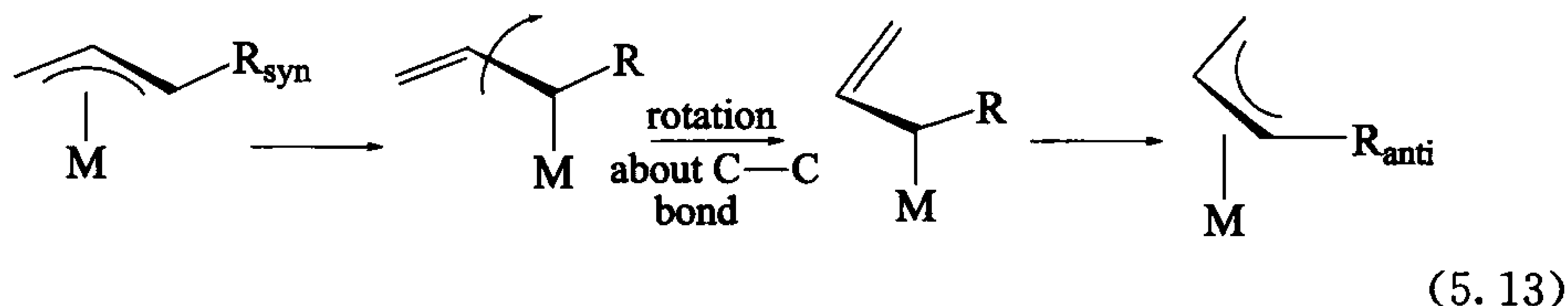



图 5.1　烯丙基配体和金属-烯丙基键合部分的电子结构。(a)中用虚线表示节点；(b)是烯丙基自由基的电子填充情况；(c)是烯丙基的切面；(d)是 $CH_2$基团的扭曲

$\eta^3$-烯丙基时常显示出顺式与反式取代基的变构。一种机理是经历 $\eta^1$-烯丙基中间体，如式 5.13 所示。这类交换可以影响$^1$H NMR 谱的形状(10.2 节)，并意味着给定立体化学的烯丙基配合物可能重排。




(5.13)

### 5.2.1　合成

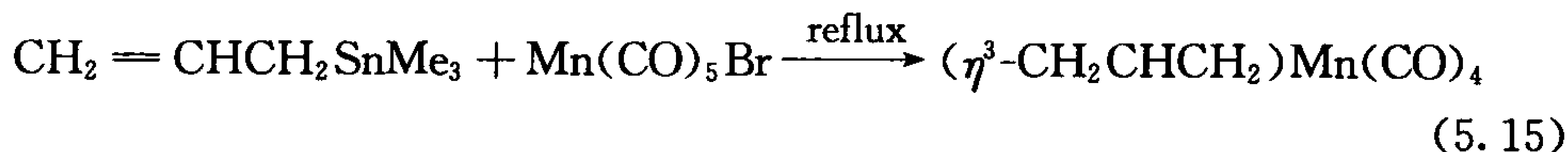
烯丙基配合物的典型合成路径如下所示。

(1) 源于烯烃(式 5.11)：



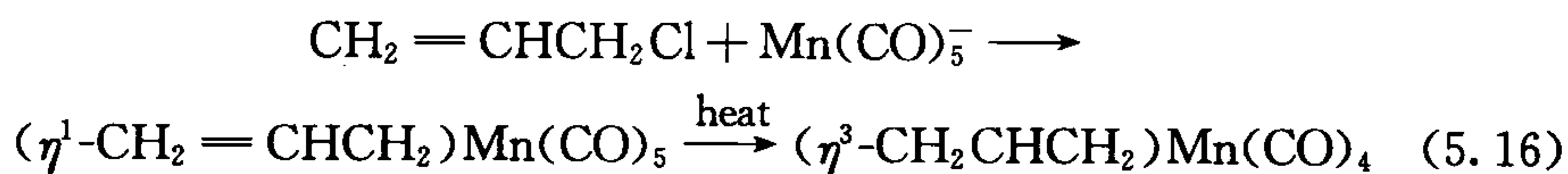
$$Mo(dpe)_2(\eta^2\text{-propene}) \rightleftharpoons Mo(dpe)_2(\eta^3\text{-allyl})H \tag{5.14}$$

(2) 源于烯丙基化合物对金属的亲核进攻：



$$CH_2=CHCH_2SnMe_3+Mn(CO)_5Br \xrightarrow{\text{reflux}} (\eta^3\text{-}CH_2CHCH_2)Mn(CO)_4 \tag{5.15}$$

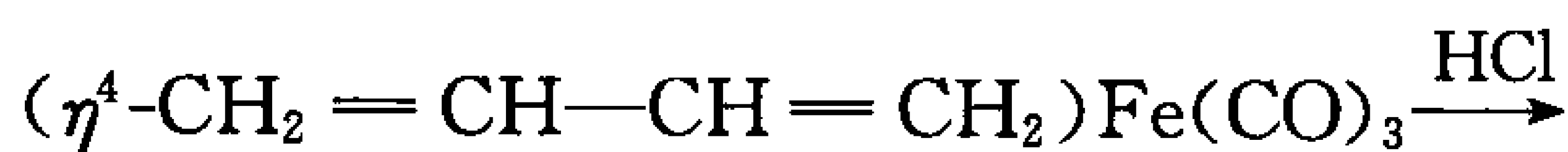
(3) 源于烯丙基化合物对金属的亲电进攻：



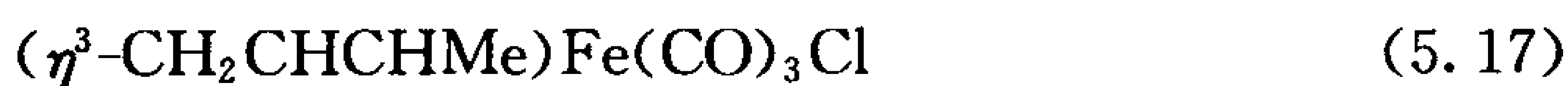
$$CH_2=CHCH_2Cl+Mn(CO)_5^- \longrightarrow$$

$$(\eta^1\text{-}CH_2=CHCH_2)Mn(CO)_5 \xrightarrow{\text{heat}} (\eta^3\text{-}CH_2CHCH_2)Mn(CO)_4 \tag{5.16}$$

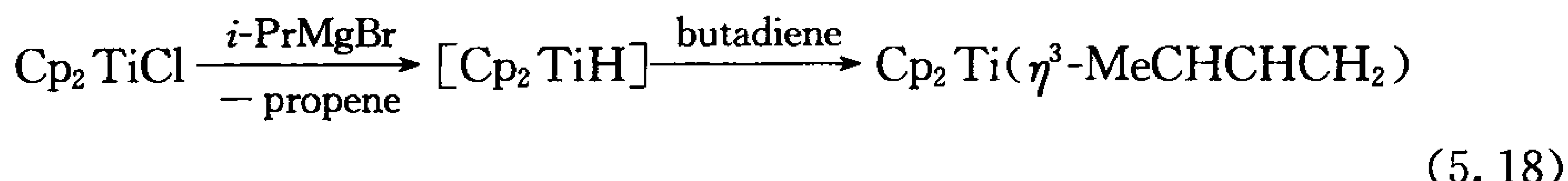
(4) 源于二烯配合物：



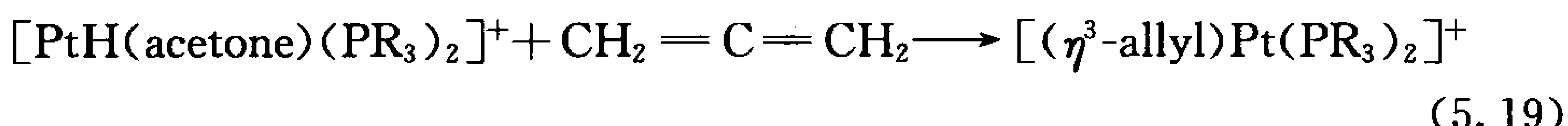
$$(\eta^4\text{-}CH_2=CH—CH=CH_2)Fe(CO)_3 \xrightarrow{\text{HCl}}$$



$$(\eta^3\text{-}CH_2CHCHMe)Fe(CO)_3Cl \quad (5.17)$$



$$Cp_2TiCl \xrightarrow[-\text{ propene}]{i\text{-PrMgBr}} [Cp_2TiH] \xrightarrow{\text{butadiene}} Cp_2Ti(\eta^3\text{-}MeCHCHCH_2) \quad (5.18)$$



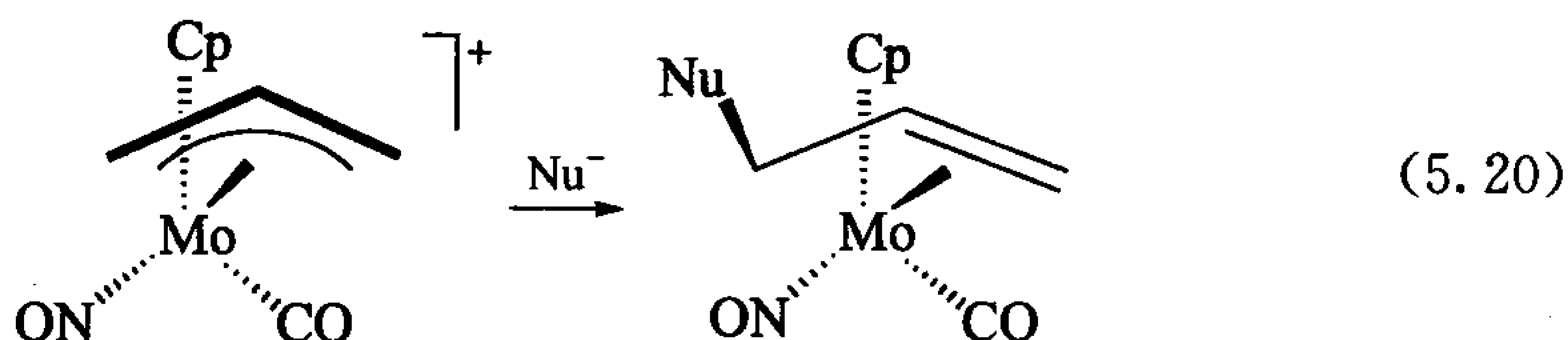
$$[PtH(\text{acetone})(PR_3)_2]^+ + CH_2=C=CH_2 \longrightarrow [(\eta^3\text{-allyl})Pt(PR_3)_2]^+ \quad (5.19)$$

第一条途径为我们在 5.1 节中所见;第二和第三条途径代表了最常用的烷基配合物的合成反应。在式 5.15 和式 5.16 中,金属大多数情况进攻阻碍最少的 $CH_2$基团。式 5.17 显示二烯配合物的亲电进攻;下一节我们将看到为什么进攻发生在末端碳原子上。式 5.18 显示,当二烯化合物的一个 C═C 基团经历 M—H 键的插入时,氢倾向于把自己附在共轭链的末端碳原子上。这会留下一个甲基烯丙基基团,如果有空位可用,该基团就成为 $\eta^3$。最后,式 5.19 显示,联烯插入到 M—H 而将氢化物放在中心碳原子上并生成一个烯丙基。

### 5.2.2 反应

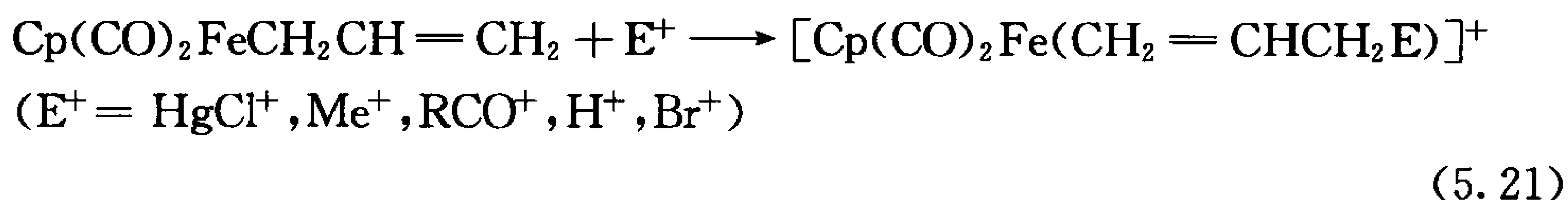
烯丙基物最重要的反应参看式 5.20~5.23:

(1) 与亲核试剂的反应(式 5.20):




(5.20)

(2) 与亲电试剂的反应:



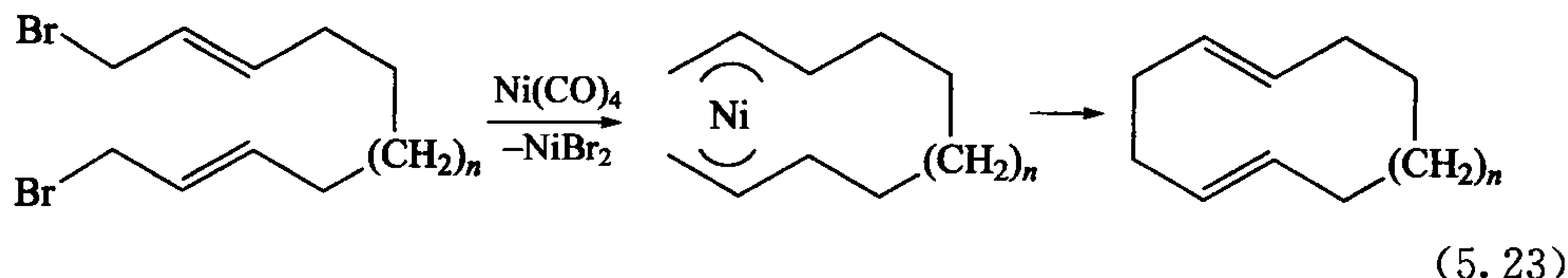
$$Cp(CO)_2FeCH_2CH=CH_2 + E^+ \longrightarrow [Cp(CO)_2Fe(CH_2=CHCH_2E)]^+$$
$$(E^+ = HgCl^+, Me^+, RCO^+, H^+, Br^+) \quad (5.21)$$

(3) 插入反应:



$$(\eta^3\text{-allyl})_2Ni \xrightarrow{CO_2} (\eta^3\text{-allyl})NiOCOCH_2CH=CH_2 \quad (5.22)$$

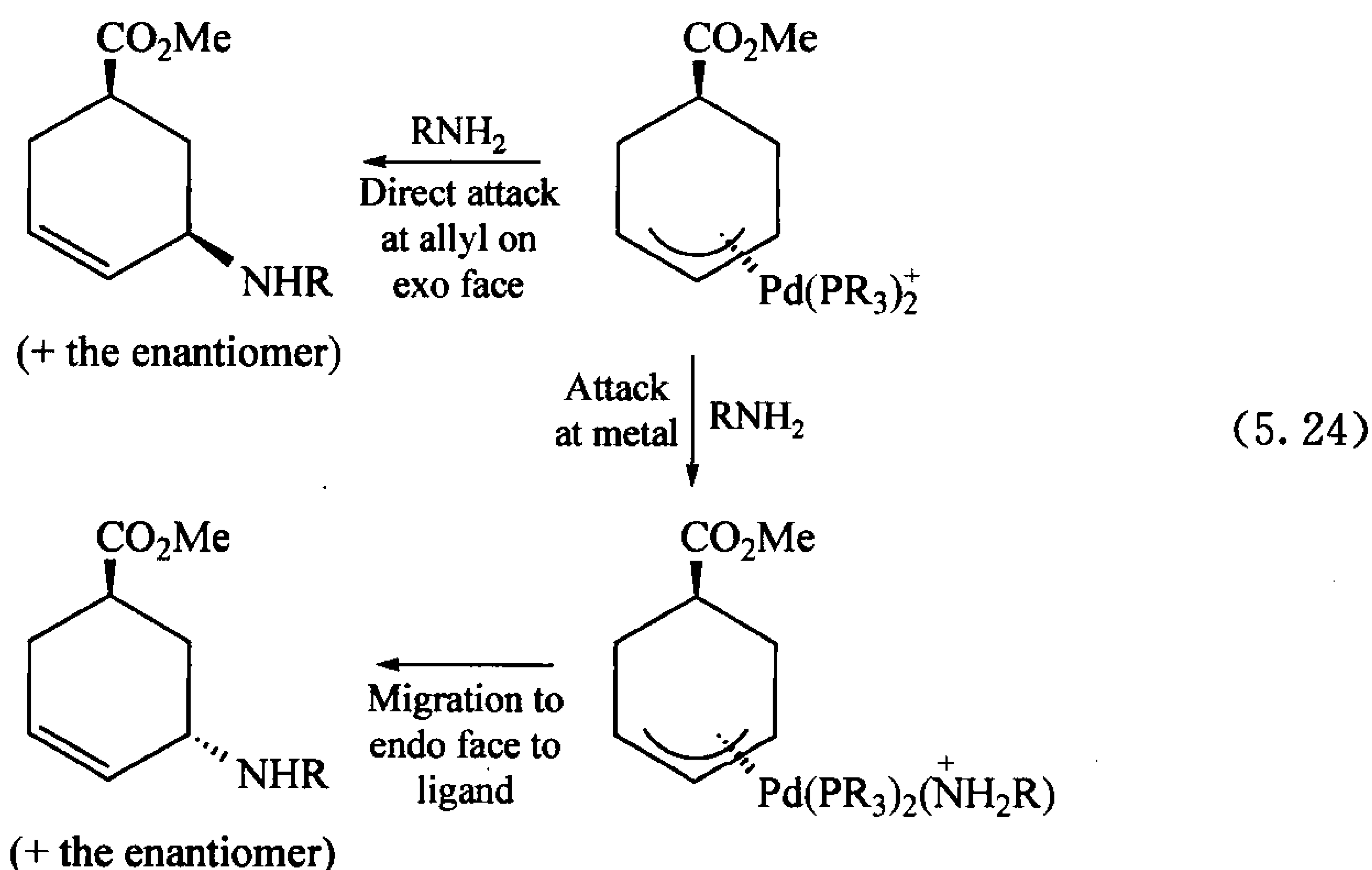
(4) 还原消除反应:




(5.23)

烯丙基的末端碳原子上的亲核进攻大多数情况是从烯丙基远离金属的一面

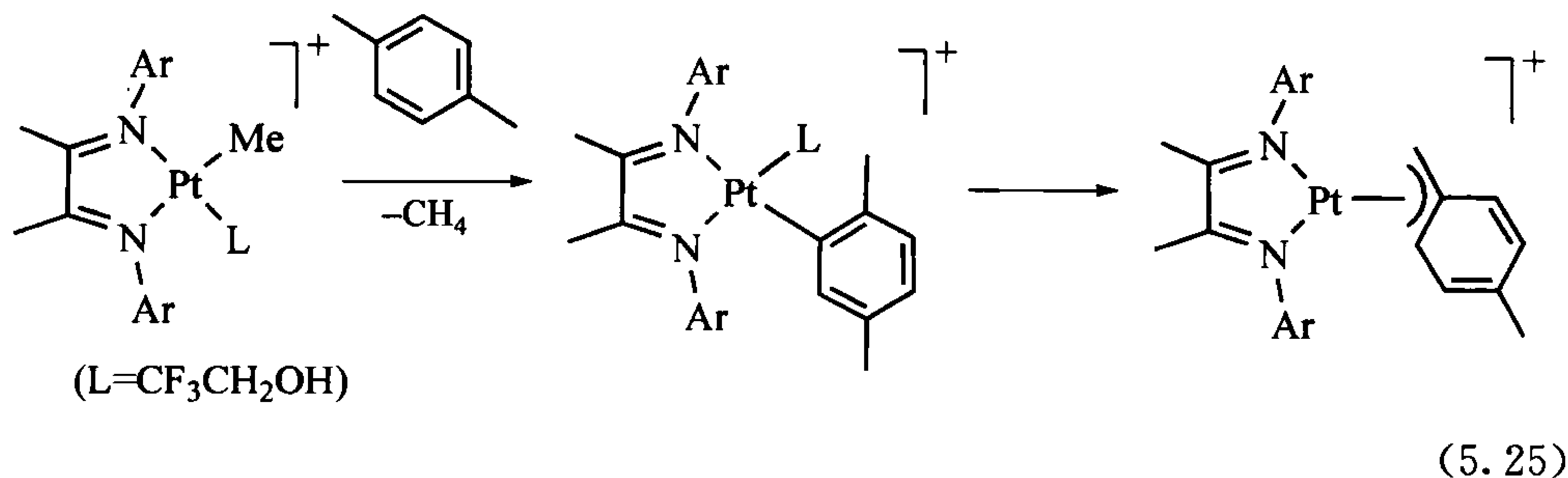
(外侧)进行。此外,有些已知的例子是亲核试剂必须先进攻金属,然后才能被转移到烯丙基的凹面。后一途径只在金属上有可用空位时才可以进行。一种可给出两种立体化学产物的体系的例子如式 5.24 所示。



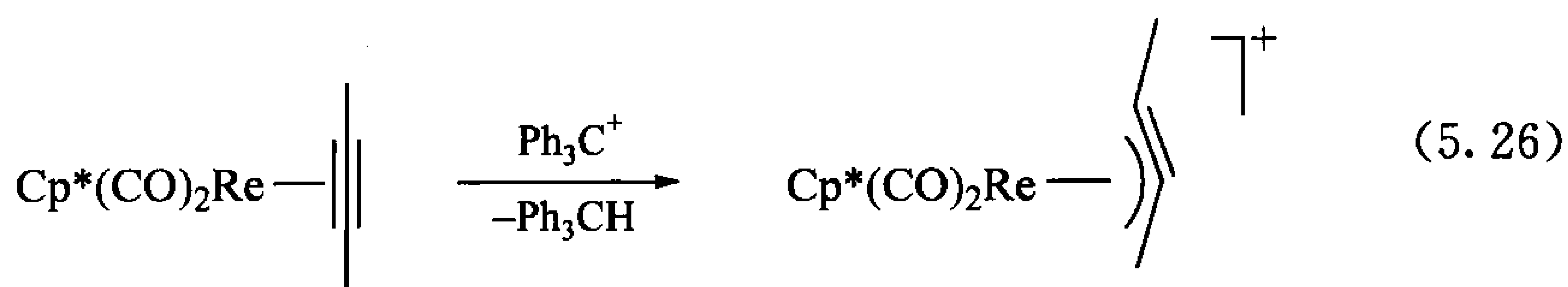

(5.24)

### 5.2.3 其他配体

像($\eta^3$-$Ph_3C_3$)$Co(CO)_3$这样的环丙烯基配合物是很少见的。苄基被认为可给出 $\eta^3$-苄基物种,但是芳香 C═C 双键的可用性比简单烯丙基的 C═C 双键更少,所以这类配合物倾向达到 $\eta^1$形式的可能性大。例如,[Pd($\eta^3$-苄基)$_2$]是 Pd 金属在气相状态下与苄基氯形成的,这需要特别的技术设备,还需要使用较大化学剂量的金属试剂参与才有效。它们是通过电子枪在真空中点燃金属,并在液氮温度下浓缩发射出的带有配体蒸气的金属原子而形成的。如式 5.25 所示的 $\eta^3$-苄基配合物是通过芳环的 CH 氧化加成,然后再重排形成。众所周知,$\eta^3$-炔丙基配体($CH_2$—C≡C)$^-$有时表现为一个 $\eta^3$-联烯配体($CH_2$═C═$CH_2$)和 $\eta^1$形式[5]。式 5.26中的 $\eta^3$-炔丙基配合物是通过吸收配体 2-丁炔的甲基上的氢而形成的。



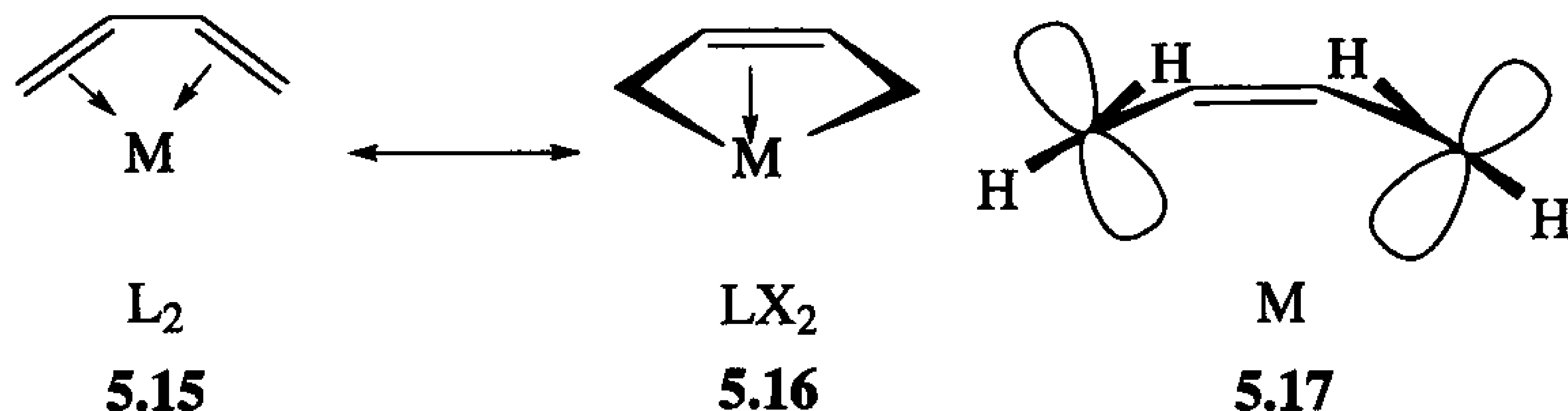

(5.25)




(5.26)

## 5.3　二烯配合物

如**5.15**所示，顺式二烯配体通常是4e给体。此$L_2$(diene)形式类似于烯烃的Dewar-Chatt极限式，而$LX_2$(enediyl)形式(**5.16**)同金属环丙烷极限式相对应。单纯的第一种形式非常少见，但是(butadiene)$Fe(CO)_3$具有中间体的特性，其$C_1C_2$、$C_2C_3$和$C_3C_4$距离大致相等(1.46 Å)，且$C_1$和$C_4$离金属比$C_2$和$C_3$更远。当反馈增加时，**5.16**形式变得更为重要。在具有强反馈作用的$Hf(PMe_3)_2Cl_2$ $d^2$体系中，1,2-二甲基丁二烯表现出极限$LX_2$成键方式。$C_1$和$C_4$上的取代基扭转至配体平面外大约20°～30°并强烈地弯曲背离以至相应的$p$轨道可以与金属更好地重叠(**5.17**)。$C_1C_2$和$C_3C_4$的距离[1.46 Å (平均)]比$C_2C_3$(1.40 Å)更长，且$C_2$和$C_3$在形成$LX_2$形式时会远离金属[6]。




丁二烯的前线轨道$\Psi_2$(HOMO)和$\Psi_3$(LUMO)，在与金属成键时是最重要的。MO图(图5.2)显示，由于$\Psi_2$是$C_1C_2$成键而$\Psi_3$是$C_2C_3$反键，在$\Psi_2$中通过$\sigma$电子给体金属导致电子密度的降低和通过从金属的反馈导致的$\Psi_3$的电子填充都会拉长$C_1C_2$并缩短$C_2C_3$。因为此处HOMO $\Psi_2$系数最高，所以质子化发生在$C_1$上(式5.17)。

这是十分普遍的现象，与金属成键会降低配体HOMO的电子密度，并且会使配体的LUMO填充电子。这就是为什么成键对于配体的化学性质有如此大影响的主要原因(2.6节)。配体结合形式的结构大多数情况下与自由配体的第一激发态形式相似，因为要到达这一状态我们要把电子从HOMO提升到LUMO，所以部分地使前者变空而使后者填充。

二烯配合物制备方式非常类似于烯烃的方法，而一些专属于二烯配合物的方法如下所示(式5.27～5.29)：

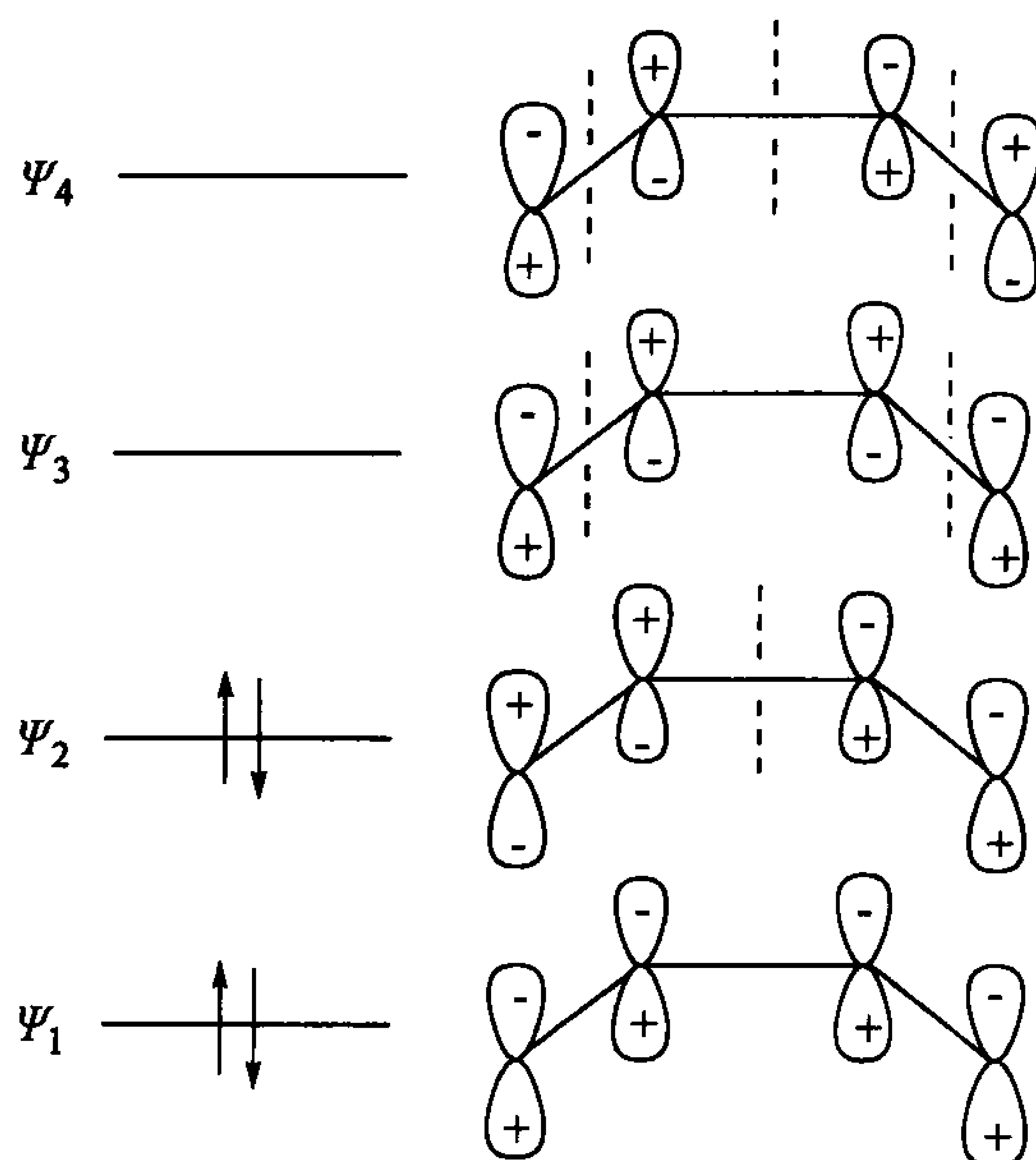
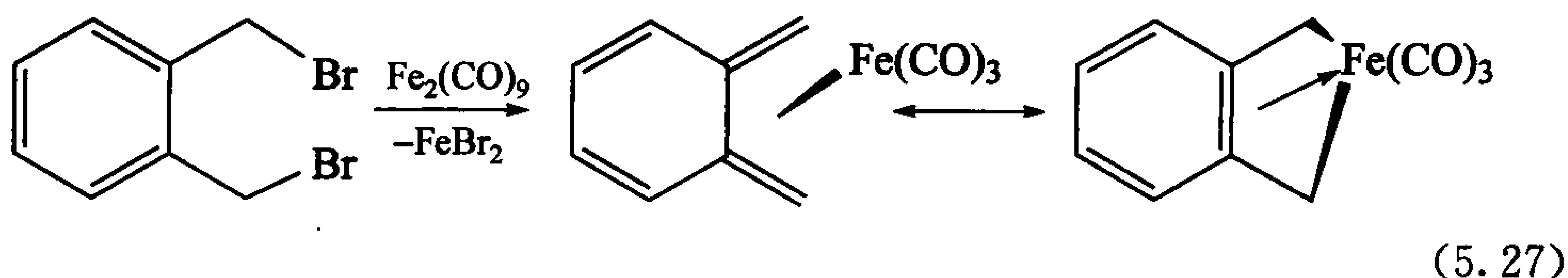
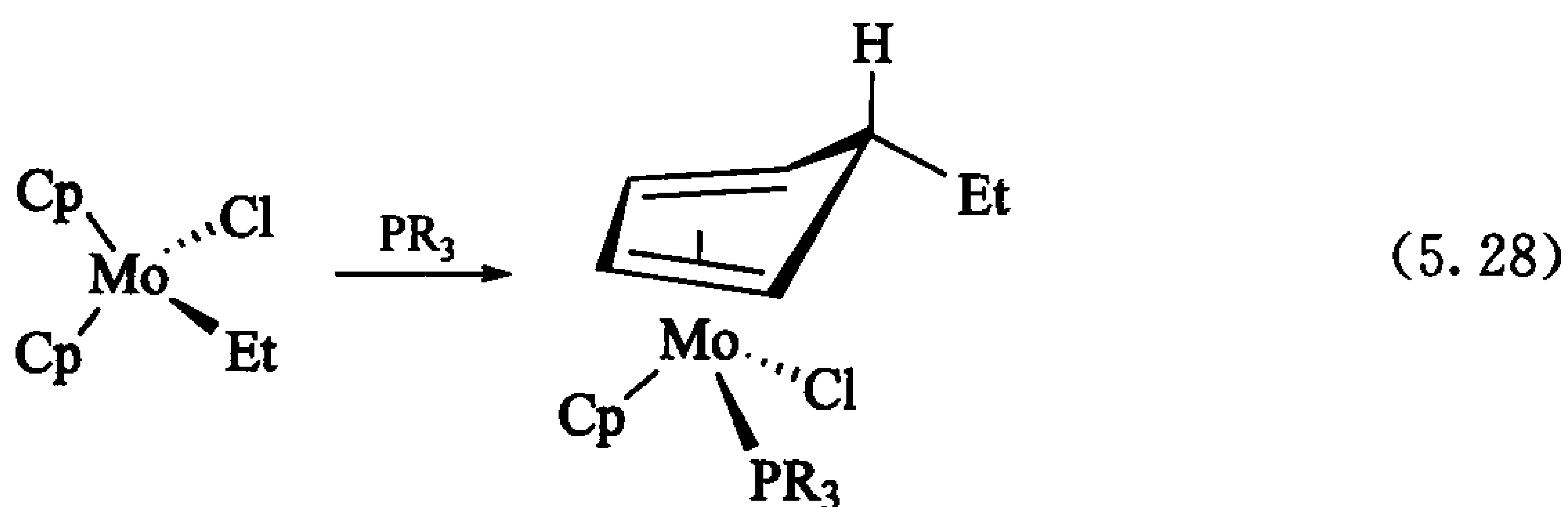


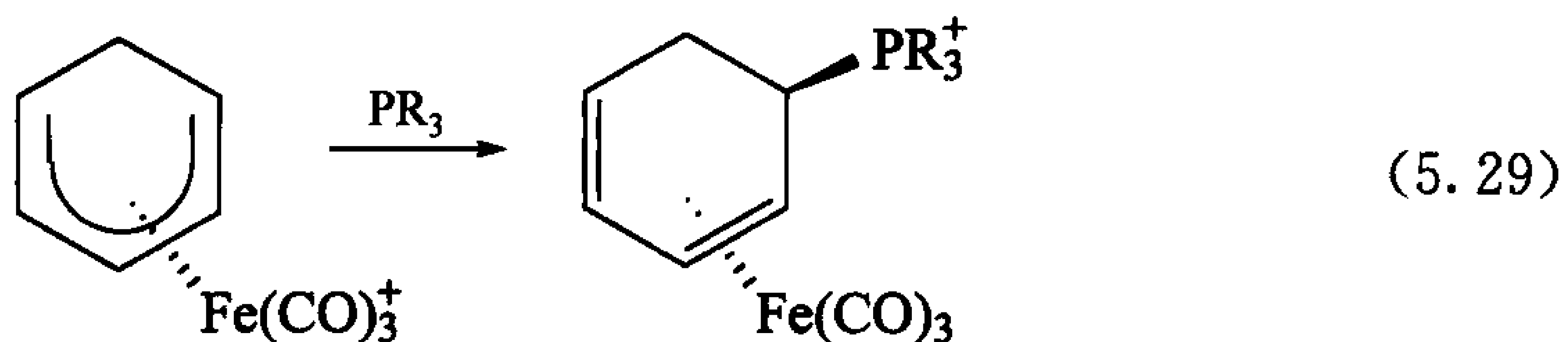

图 5.2 丁二烯的电子结构。含有富余电子的金属将进攻 $\Psi_3$ 轨道，而缺电子金属将进攻 $\Psi_2$ 轨道




(5.27)



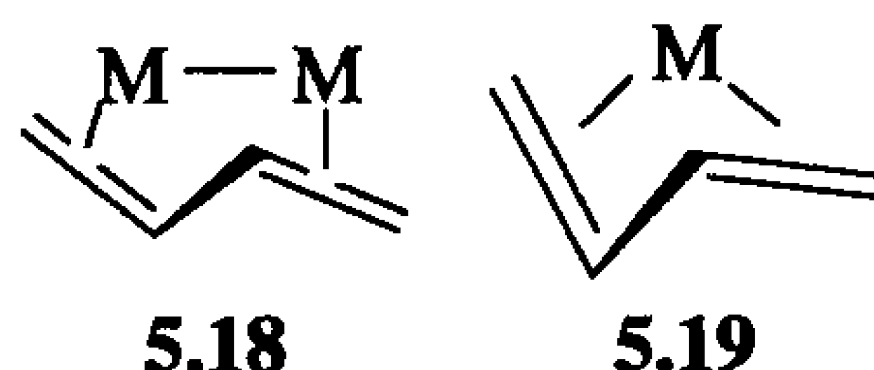

(5.28)



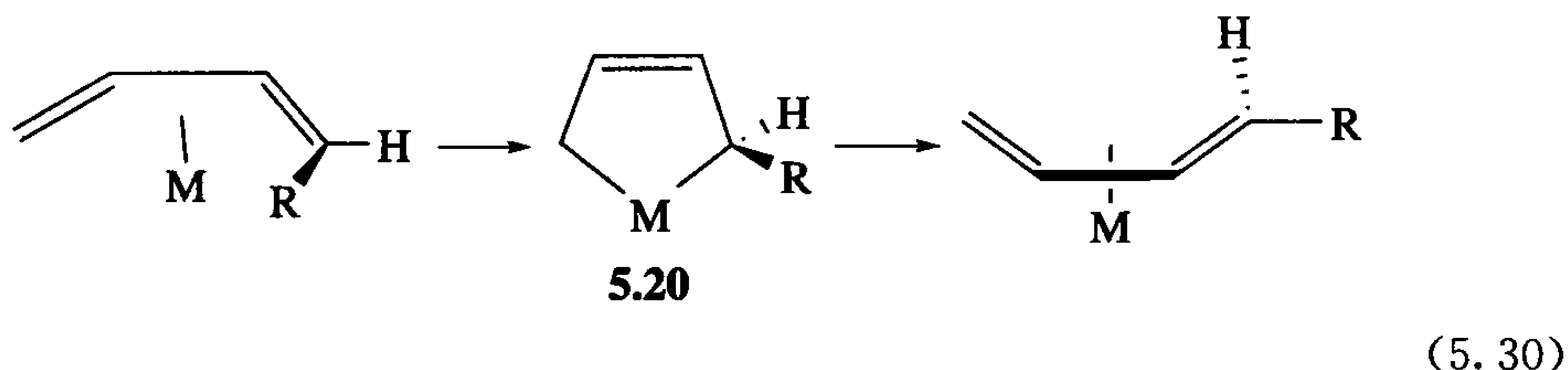

(5.29)

以反式构象成键的丁二烯非常少。它在 $Os_3(CO)_{10}(C_4H_6)$(**5.18**)中被发现，二烯与两个不同的 Os 中心以 $\eta^2$结合而在 $Cp_2Zr(C_4H_6)$或者 $Cp^*(CO)Cr(C_4H_6)$中(**5.19**)二烯与一个单一金属结合。在锆的例子中，顺式异构体也存在，但静置后

它会重排给出两种形式(1∶1)的热力学混合物;光解得到反式产物。




有时会见到“信封翻转”(式 5.30)。在二烯上的顺反取代基通过 $X_2$ 型金属环状中间体相互交换,在中间体中因为金属位于 C═C 基团的平面上且垂直于 C═C π 电子,因此中心 C═C 基团一定是非配位的(**5.20**)。

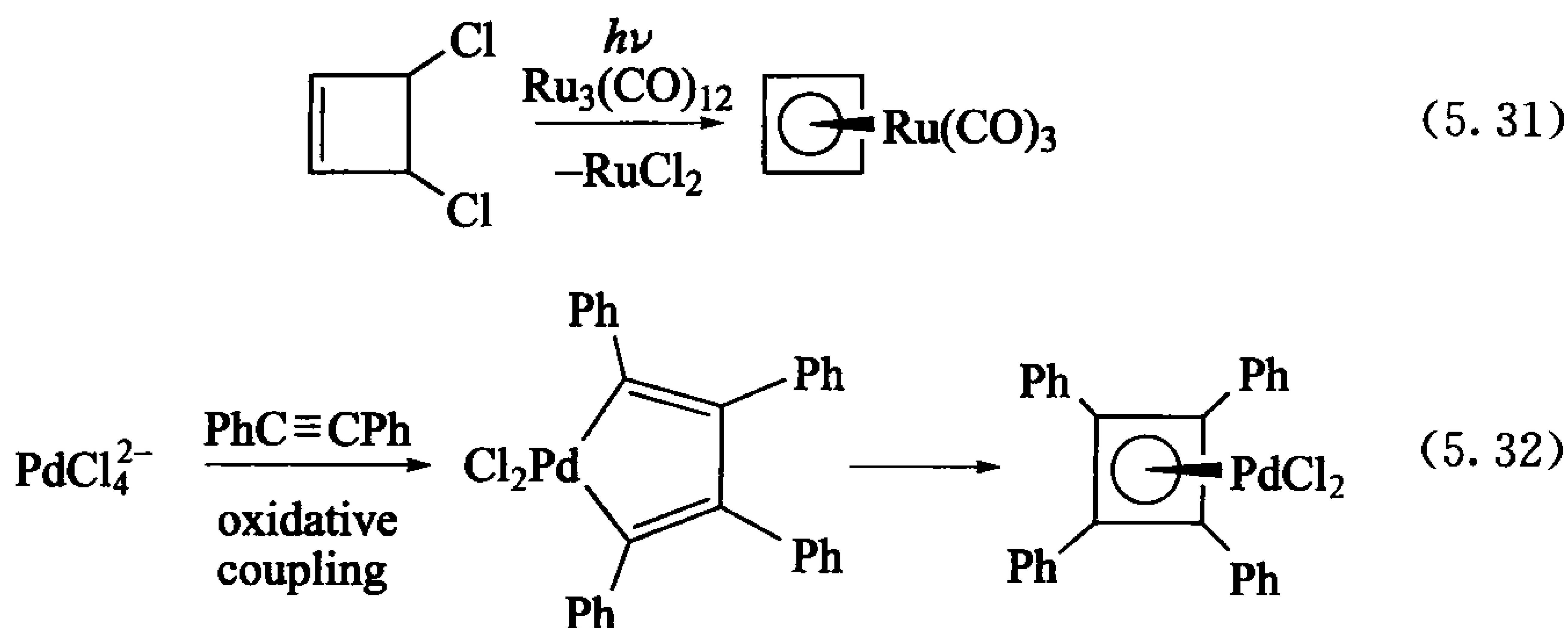



(5.30)

### 5.3.1 环丁二烯配合物[7]

大部分中性配体在自由状态下是稳定的。对于环丁二烯,其带四个 π 电子的自由分子,是反芳香性、矩形结构且高度不稳定的,而配位的环丁二烯是正方形且有芳香性的。金属必须通过反馈将电子填入自由二烯的 LUMO 来稳定二烯;通过部分控制额外的两个电子使二烯产生六 π 电子二价阴离子 $R_4C_4^{2-}$ 的芳香电子结构;配体与金属之间形成的 σ 键可以阻止配体累积过量的负电荷。这是一个自由配体和结合配体形式显著不同的很好的例子(2.6 节)。

合成途径是




(5.31)

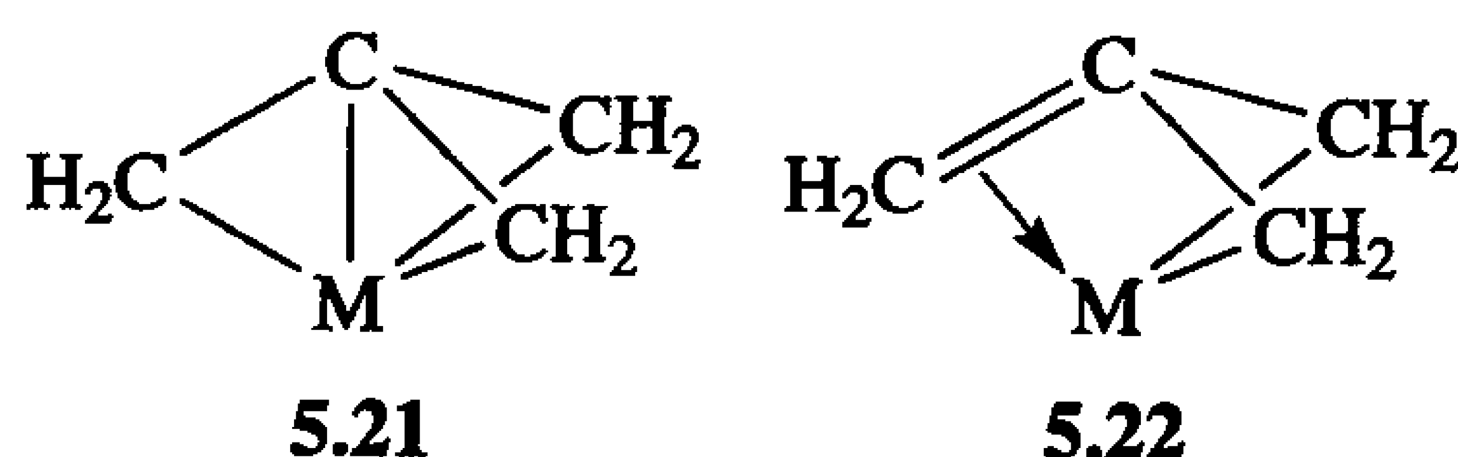
(5.32)

钌的例子涉及二卤化物与两个由簇合物的光解得到的 $Ru(CO)_3$ 片段的氧化加成;然后金属可能通过歧化作用,使一个成为观察到的产物而另外一个以不确定的 Ru(II) 卤素配合物形式带走卤素离子。式 5.32 的反应可能遵照一类重要的常规反应——氧化偶联(6.7 节),先给出一个金属环状物,接着是环丁二烯配体的还

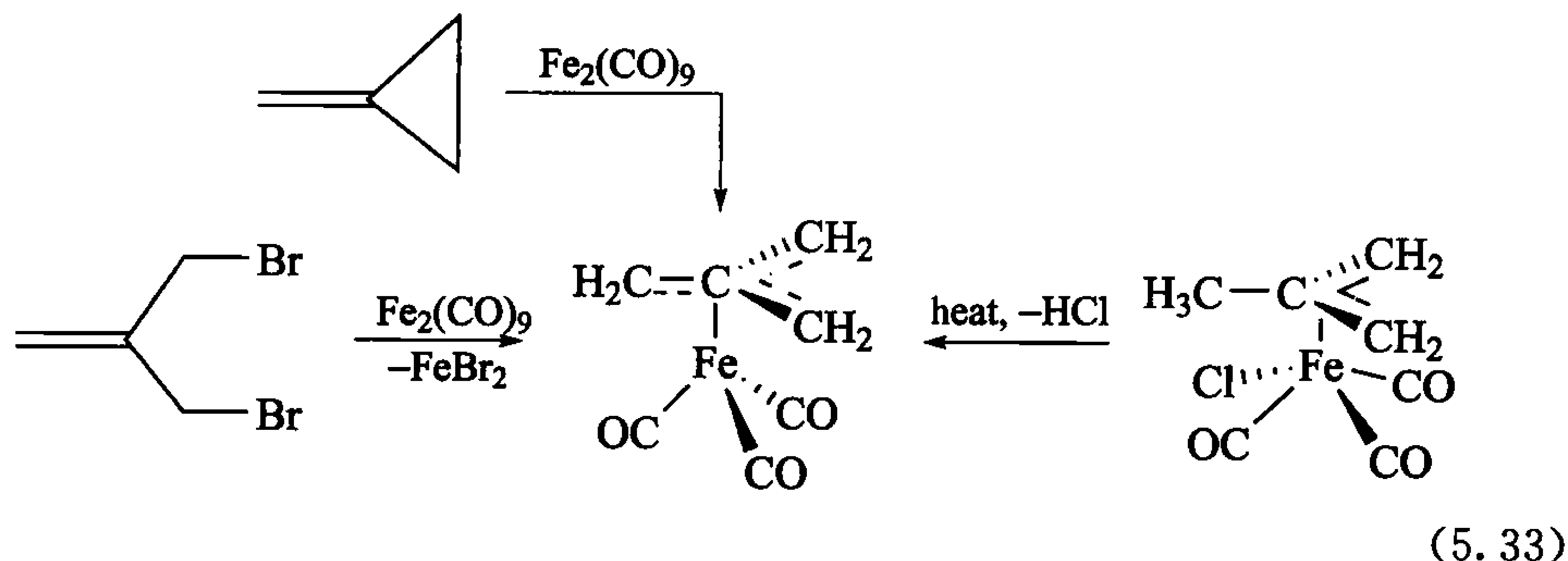
原消除。

### 5.3.2　其他配体

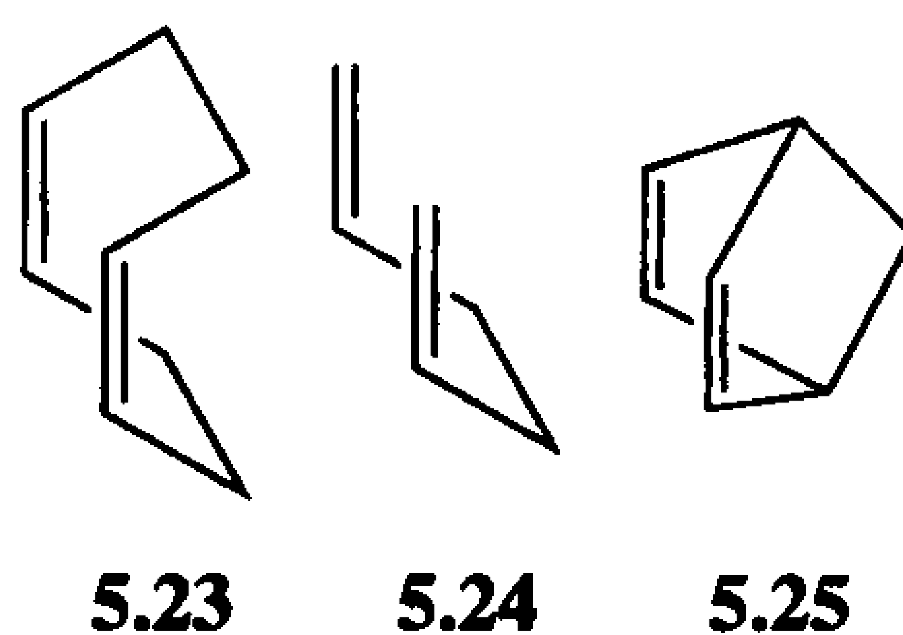
三亚甲基甲烷(**5.21**)在自由状态下也是非常不稳定的。它可被看成是 $LX_2$ 配体;其中一个共振式如 **5.22** 所示。这个配体显示出一种从理想的平面构象到变形伞状,这种变形意味着中心碳原子在平面之外并远离金属。在配体内保持充分的离域会支持平面形式,但是变形会允许末端碳原子上的 $p$ 轨道更直接指向金属并增加 M—L 的重叠。一些合成途径如式 5.33 所示。




非共轭二烯表现得更像一个简单的烯烃配合物,除螯合作用导入刚性并增大其对金属的结合常数以外。1,5-环辛二烯(**5.23**)、1,5-庚二烯(**5.24**)和降冰片二烯(**5.25**)都是形成 [(diene)Ru($\mu$-Cl)]$_2$ 配合物的典型例子。




(5.33)



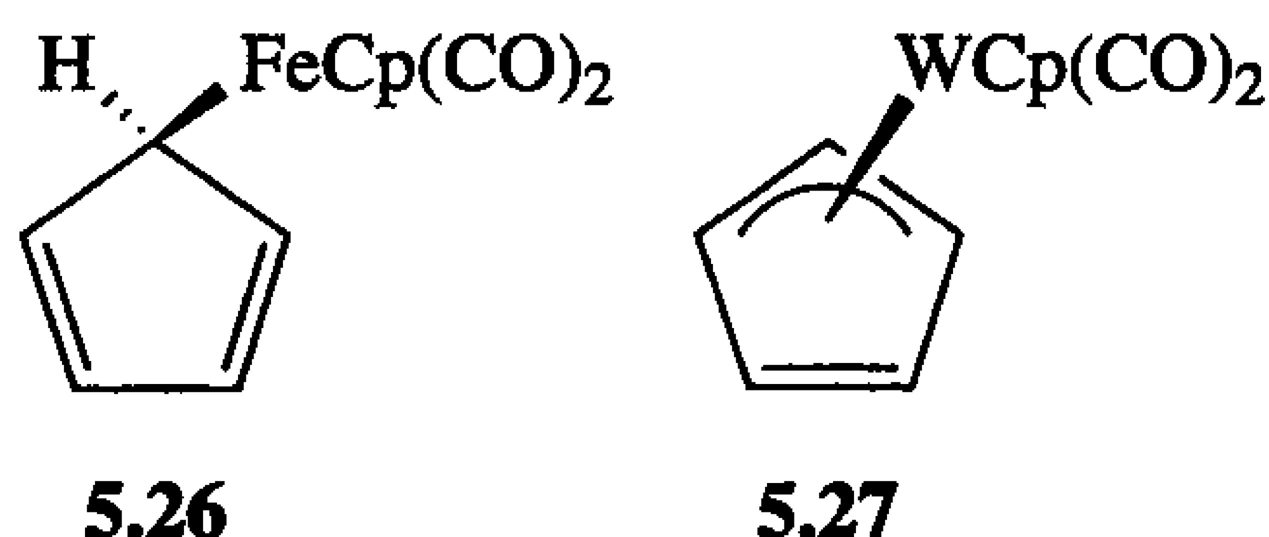

## 5.4　环戊二烯基配合物

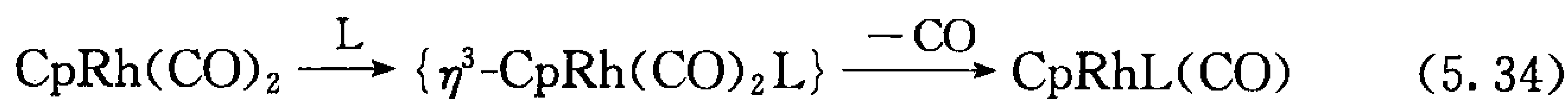
环戊二烯基(Cp)是最重要的多烯基,因为它与金属结合得最牢固,对亲核或者亲电试剂也最具惰性。这使得它在 $CpML_n$($n$ =2,3 或者 4)中是一个可靠的辅

助配体，在 $CpML_n$ 中化学反应发生在 $ML_n$ 基团上。$CpML_n$ 经常称为“二腿琴凳、三腿琴凳或者四腿琴凳”，Cp 被看成“凳子”，其他配体被看成“腿”。茂金属，即 $Cp_2M$（参见图 5.5）在有机金属化学的发展历史中是非常重要的。它们最重要的应用是烯烃聚合（见第 11 章）。

橙色晶体 $Cp_2Fe$ 的三明治结构是由 Wilkinson、Woodward 和 Fischer 在 1954 年推断出来的[8]。这是有机过渡金属化学的早期发展中最重要的发现之一，这一发现使有机过渡金属化学成为一个独立的研究领域。

$\eta^1$-Cp 结构也被发现，共配体的结合足够稳固以至于 Cp 不能重排为 $\eta^5$（如 **5.26**）。三配位点-Cp 基团是相当少的（如 **5.27**）；Cp 折叠以至没有配位的 C═C 基团可以弯曲而背离金属。$\eta^5$ Cp 基团“滑落”到 $\eta^3$ 或者 $\eta^1$ 结构的趋势是微小的。此外，有些情况是 18e 琴凳式配合物会通过一个缔合机理发生取代反应，表明 Cp 可以滑落到过渡态。



$$CpRh(CO)_2 \xrightarrow{L} \{\eta^3\text{-}CpRh(CO)_2L\} \xrightarrow{-CO} CpRhL(CO) \quad (5.34)$$

在配体加成时，$\eta^5$-Cp 重排到稳定的 $\eta^1$ 结构是很少见的：



$$CpReMe(NO)(CO) \xrightarrow{PMe_3} \eta^1\text{-}CpReMe(NO)(CO)(PMe_3)_2 \quad (5.35)$$

在这种情况下，滑落比其他两种可能的重排先发生，这种重排本来可以减少金属上的电子数：NO 的弯曲或者甲基迁移到 CO。在膦起始进攻时，这两种过程之一也许是重要的，但是 Cp 的滑落能给出稳定的产物。为与未配位二烯相一致，$\eta^1$-Cp 基团不仅显示长的而且也显示短的 C—C 距离。芳香 $\eta^5$ 形式的 C═C 基本上是相等的，且取代基朝向金属轻微弯曲。

在反磁性配合物中，$\eta^5$-Cp 基团通常在 $^1$H NMR 谱中的 $\delta$ 值为 3.5～5.5ppm 化学位移处发生共振，符合芳香基团的特征。Cp 基团的这种芳香性是吸引著名有机化学家 R. Woodward 注意力的最重要性质之一，他证明了茂环与苯环一样，可发生亲电酰化反应[8]。$\eta^1$-Cp 基团显出更复杂的 $^1$H NMR 谱：$\alpha$ 氢在大约 $\delta$ 3.5 出现，$\beta$ 和 $\gamma$ 氢在 $\delta$ 5～7 出现。如第 10 章所述，$\eta^1$-Cp 基团是变构的，金属绕环快速移动导致所有质子是等价的。

$C_5H_5$ 基团的 MO 如图 5.3 所示。对于 $C_5H_5$ 基团，碳原子上的五个 $p$ 轨道产生五个 MOs。为简便起见，图 5.3a 仅显示节点，而图 5.3b 则展示了一例完整的

分子轨道。

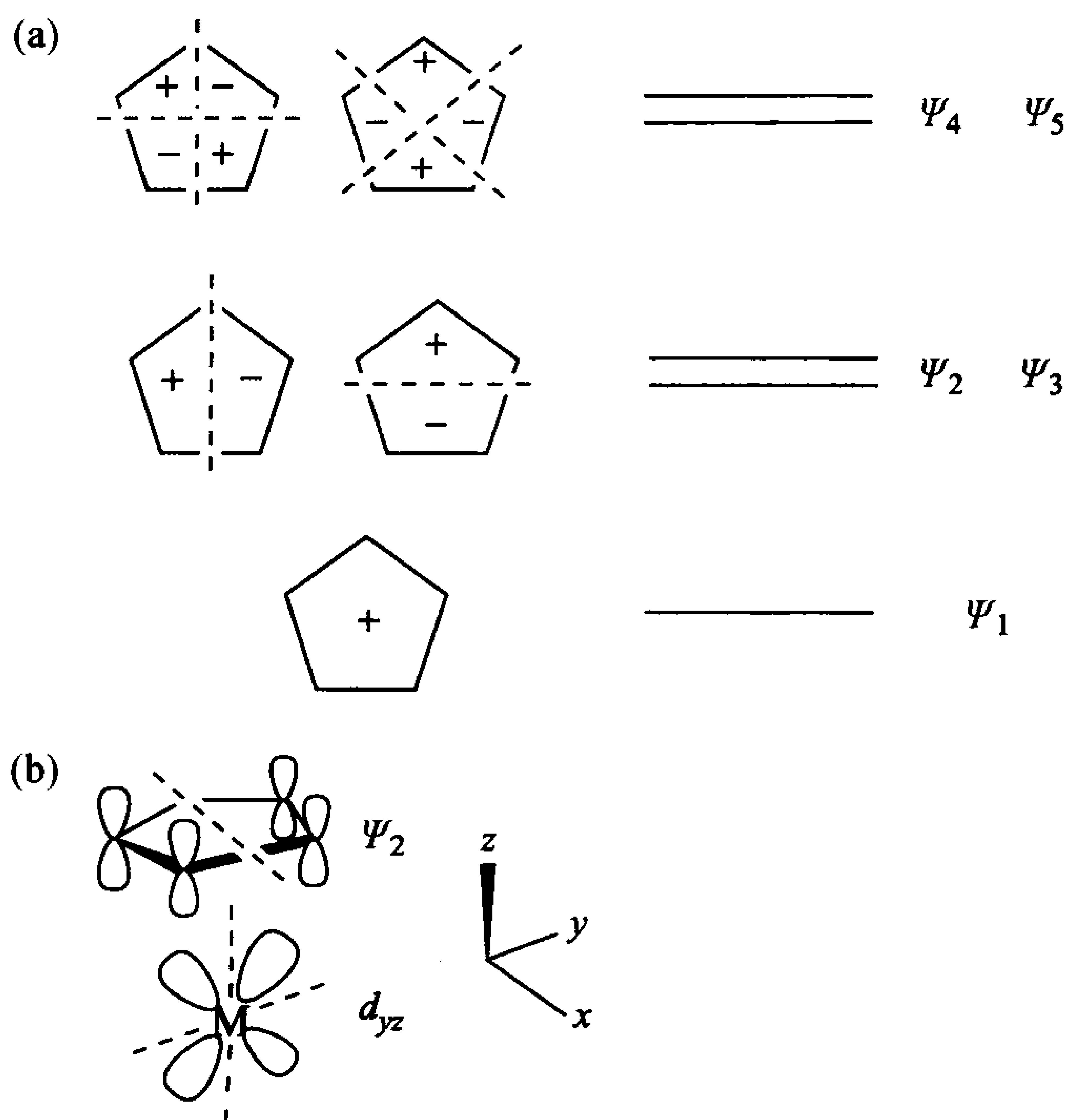



图 5.3 环戊二烯配体的电子轨道及可能的金属-Cp 键配合物

最重要的重叠是 $\Psi_1$ 与金属的 $d_{z^2}$，$\Psi_2$ 与金属的 $d_{xz}$，$\Psi_3$ 与金属的 $d_{yz}$[图 5.3(b)]重叠；$\Psi_4$ 和 $\Psi_5$ 与金属轨道没有非常强的相互作用。因此，Cp 基团不是一个特别有效的 π 电子受体。Cp 基团的这个性质再加上其阴离子电荷特性，意味着 Cp 配合物是碱性的，因而 Cp 基团的存在将促进金属对其他配体的反馈。

如果我们将两个 Cp 基团和一个金属放在一起，即得到一个茂金属的分子轨道示意图(图 5.4)。我们现在根据几对 Cp 轨道的对称性来考查它们将如何与金属轨道相互作用。以图 5.4b 所示的两个环 $\Psi_1$ 轨道为例，其对称性为 $a_{1g}$，我们发现它可以与金属的 $d_{z^2}$ 轨道(对称性也是 $a_{1g}$)相互作用。如取与 $\Psi_1$ 轨道相反的组合(图 5.4c，标为 $a_{2u}$)，则发现它们与 $p_z$ 发生相互作用。同样地，与 $d_{xz}$、$d_{yz}$、$p_x$、$p_y$ 轨道的相互作用能强烈地稳定 $\Psi_2$ 和 $\Psi_3$ 的组合。尽管在这种情况下，相互作用的细节更为复杂，但仍保留电子由 L→M 的直接给予和 M→L 反馈给予成分，如我们见过的 CO 或者 $C_2H_4$ 配合物一样。

正如预期的一样，对于八面体配合物，它在八面体晶体场的 $d$ 轨道分裂模式如图 5.4a的长方形框中所示。因为轴向配体可有不同的选择，在这个示意图中的轨道符号(如 $d_{xz}$、$d_{yz}$)不同于之前我们所看见的晶体场示意图。

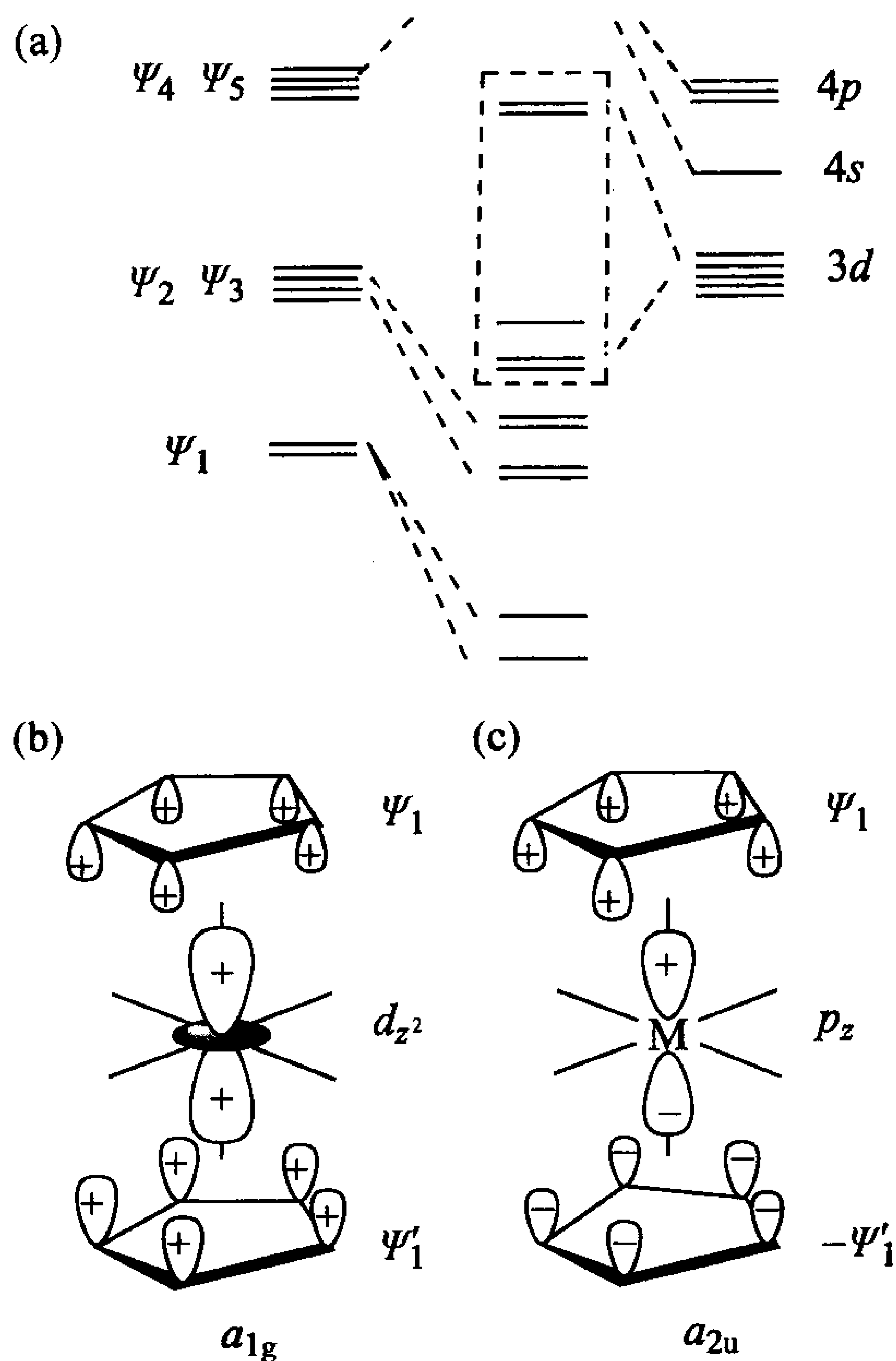



图 5.4　第一过渡系金属分子轨道示意图。(a) 晶体场裂分模式显示其排列模式只发生细微扭曲。因为有两个茂基(Cp)，轨道的数量和每个轨道的区别都必须考虑。比如，$\Psi_1$ 和 $d_{z^2}$ 轨道作用，得到具有对称性为 $a_{1g}$ 的 $\Psi_1+\Psi'_1$，如(b)所示；当它和 $p_z$ 作用时，得到对称性为 $a_{2u}$ 的 $\Psi_1-\Psi'_1$，如(c)所示；为清楚起见，只画出 Cp 基中 $p$ 轨道中的一瓣

以二茂铁自身为例，所有成键和非键轨道都被完全填充，这样第 8 族的茂金属在这个系列中最稳定就不奇怪了。$MCp_2$ 单元本质上如此稳定，以至于许多第一系列的茂过渡金属均采用同样的结构，即使是顺磁性的非－18e 配合物(图 5.5)。来自第 9 族和第 10 族的茂金属在反键轨道上有一个或两个电子；这是 $CoCp_2$ 和 $NiCp_2$ 是顺磁性的且比二茂铁更活泼的原因。二茂钴也有一个 18e 阳离子形式，即 $Cp_2Co^+$。二茂铬和二茂钒少于 18e 且也是顺磁性的，如图 5.5 所示。因高自旋 $d^5$ 离子在晶体场中不稳定，所以高自旋的 $MnCp_2$ 化学性质非常活泼且有很强的离子性。此外，更强场的配体 $C_5Me_5$，给出更稳定的低自旋二茂锰。

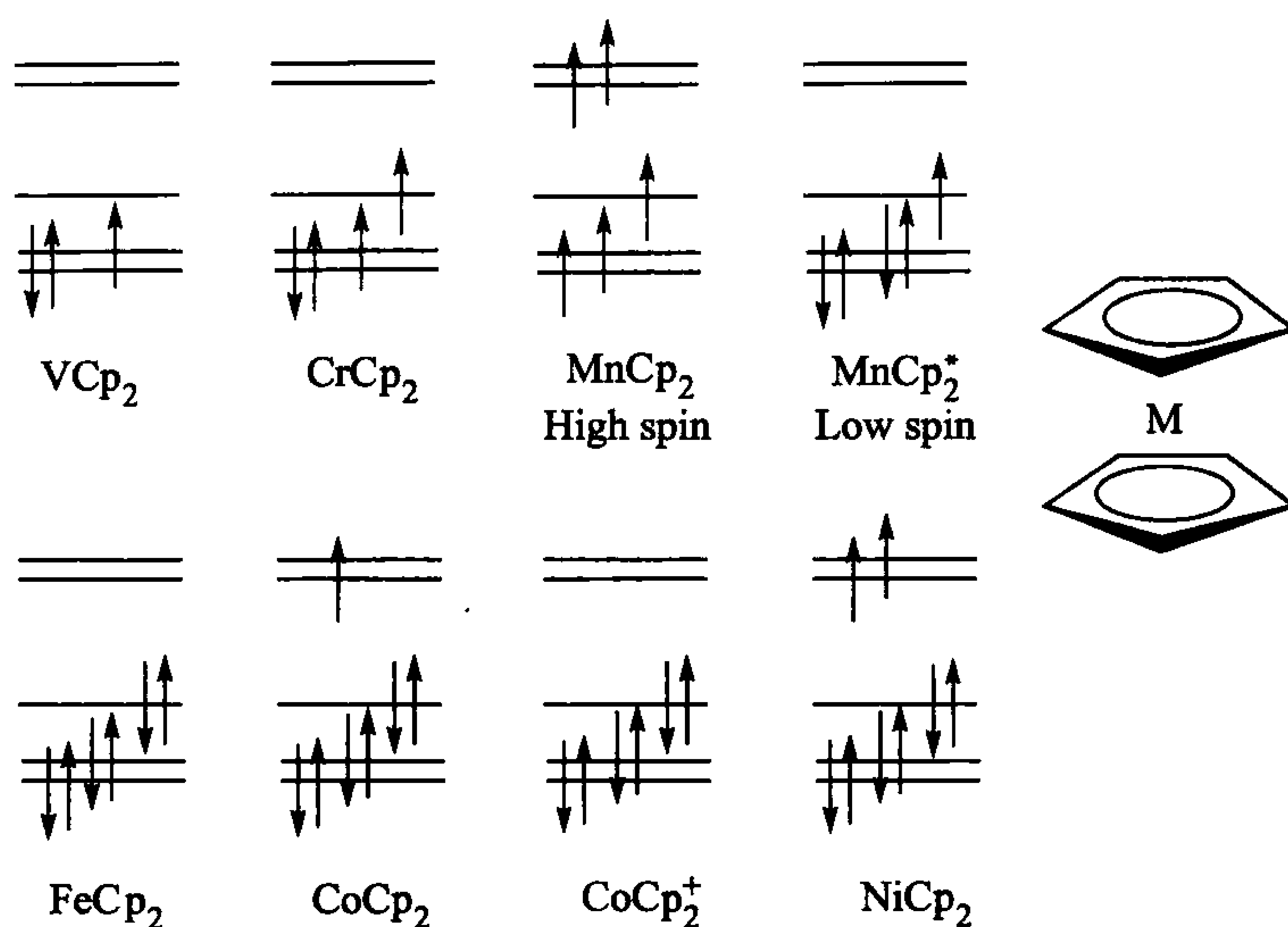



图 5.5　部分第一过渡系茂金属的 $d$ 占有轨道图。这些 $d$ 轨道的裂分模式与八面体 $ML_6$ 相似

### 5.4.1　弯曲茂金属

第 4 族和第 5～7 族重元素的茂金属除了能够键合两个 Cp 基团以外，还能键合三个以上的配体。如图 5.6 所示，这种键合使 Cps 背离配体弯曲。这种弯曲导致 $d$、$s$ 和 $p$ 轨道的混杂，于是如 **5.28** 所示的三条杂化轨道远离环指向茂金属的开放面外侧而朝向其他配体。在二茂铁中这些轨道均被填充，但仍然有一个位置可以质子化而给出弯曲的 $Cp_2FeH^+$。“$Cp_2Re$”少了一个电子，因此需要有一个 1e 配体才能给出稳定的配合物(如 $Cp_2ReCl$)。“$Cp_2Mo$” 和“$Cp_2W$” 片断比二茂铁少了两个电子，因此，可以键合两个 1e 配体或者一个 2e 配体以达到 18e 结构[如 $Cp_2MH_2$或者 $Cp_2M(CO)$]。在茂金属氢化物中，三个可用轨道中仅有两个被用到。一个是孤电子对，该孤电子对朝向两个取代基中间并可以被质子化给出水溶性三氢化物阳离子 $Cp_2MH_3^+$。这个孤电子对也可以参与反馈而稳定出现的任何不饱和配体(如$[Cp_2M(C_2H_4)Me]^+$)。第 5 族金属可以键合三个 X 配体(如$[Cp_2NbCl_3]^+$)。第 4 族金属仅键合两个 X 配体(如$[Cp_2TiCl_2]^+$)；因仅有四个价电子，它们的最大氧化态是 M(IV)。这样 16e 的二氯二茂钛就带有一个空轨道(**5.29**)，而不像二氯二茂钼(**5.30**)那样轨道是填满的。这说明了第 4 族和第 6 族茂金属配合物化学的一些显著不同之处。前者充当硬路易斯酸并倾向于键合像—OR这样的 π 碱配体，而后者充当软的 π 碱并倾向于键合像乙烯一样的 π 电子受体配体。

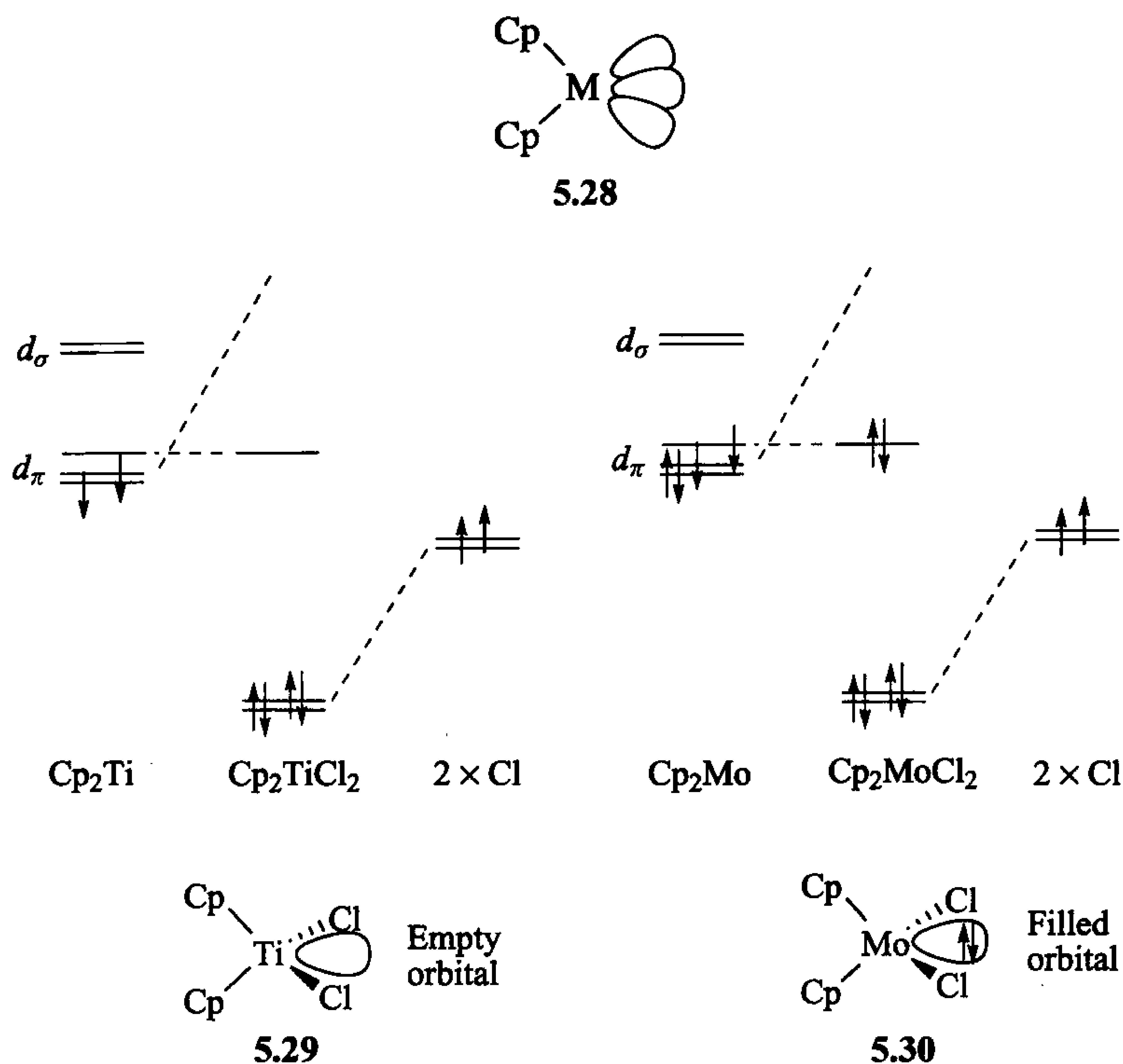



图 5.6　弯曲的茂金属。$d^2$ $Cp_2Ti$ 片断可与两个氯原子键合得到茂金属二氯化物 $Cp_2TiCl_2$，其中唯一的非键轨道是空的且位于如图所示的两个 Cl 配体之间；这条空轨道使得最终的配合物是硬 16e 物种。$d^4$ $Cp_2Mo$ 片断也可与两个氯原子键合得到茂金属二氯化物 $Cp_2MoCl_2$，其中的非键轨道是充满的且位置如前；这条满轨道可以反馈，使得最终的配合物是软 18e 物种

图 5.6 与图 2.2 所示的轨道模型是一致的。因为 $Cp_2MX_2$ 的实际 CN($a+b$)数是 8($Cp_2MX_2$ 是 $MX_4L_4$ 体系)，因此我们预计如图 5.6 所示，有(9－8)个或 1 个非键轨道。

$\eta^5$-$C_5Me_5$ 配体 Cp* 是 Cp 的一个普通而重要的变种。它不仅配位场更高，而且释放电子更多，体积更大。它稳定有机金属配合物的范围比 Cp 本身更宽。这是一个用于稳定那些有趣但不稳定的化合物的通用策略的一个例子：引进位阻。Cp* 衍生物大多数情况也比 Cp 化合物更易溶。Cp* 化合物与其 Cp 类似物的不同性质将在 7.1 节、7.11 节和 15.3 节中讨论。

### 5.4.2　合成

环戊二烯基的合成按照式 5.36～5.41 所示的一般模式进行。TlCp 是一个空气中稳定的试剂，经常用于从卤化物合成 Cp 配合物。

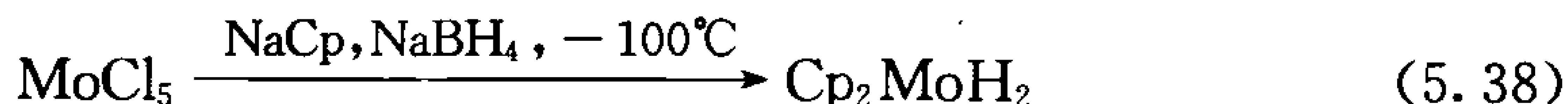
(1) 利用 $Cp^-$ 源：



$$NaCp + FeCl_2 \longrightarrow Cp_2Fe \tag{5.36}$$



$$TlCp + Mn(CO)_5Cl \longrightarrow CoMn(CO)_3 \tag{5.37}$$



$$MoCl_5 \xrightarrow{NaCp, NaBH_4, -100^\circ C} Cp_2MoH_2 \tag{5.38}$$

(2) 利用 $Cp^+$ 源：

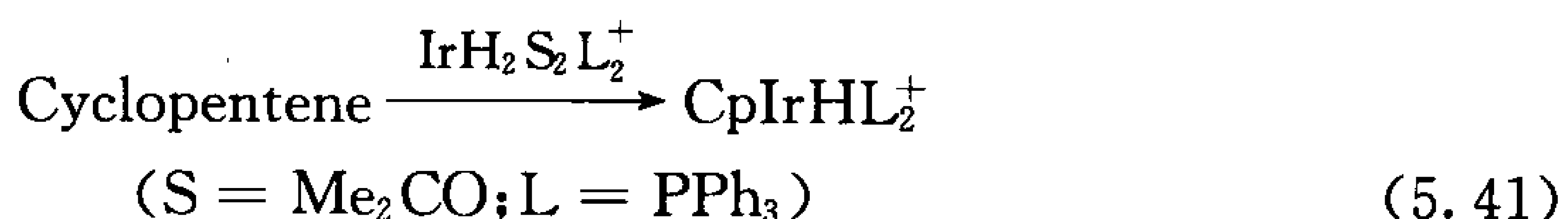


$$CpFe(CO)_2^- + C_5H_5Br \longrightarrow CpFe(CO)_2(\eta^1\text{-}Cp) \xrightarrow{heat, -CO} FeCp_2 \tag{5.39}$$

(3) 利用二烯或相应的碳氢化合物：



$$C_5Me_5H + MeRe(CO)_5 \longrightarrow Cp^*Re(CO)_3 \tag{5.40}$$



$$\text{Cyclopentene} \xrightarrow{IrH_2S_2L_2^+} CpIrHL_2^+$$
$$(S = Me_2CO; L = PPh_3) \tag{5.41}$$

顺磁性茂金属如 $NiCp_2$ 是非常活泼的(图 5.7)。化合物 5.31(图 5.7)是一个三层三明治结构的例子,其中心环的电子离域在两个金属中心。π 成键碳环配体,双面分别与两个金属键合的情况是很罕见的。发生的原因可能是 $NiCp_2$ 是一个 20e 化合物,所以三层三明治形状允许两个金属分享额外的电子。

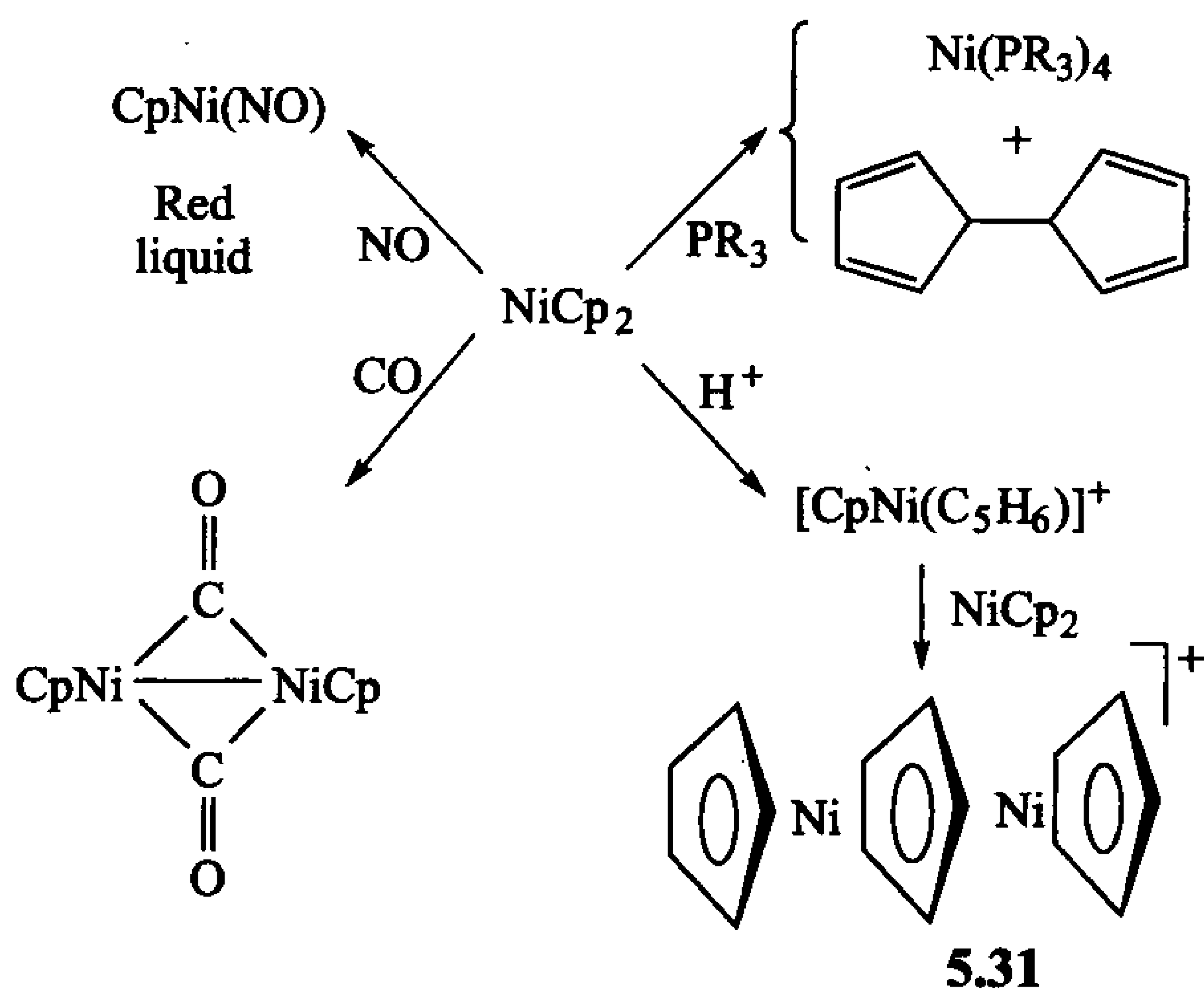
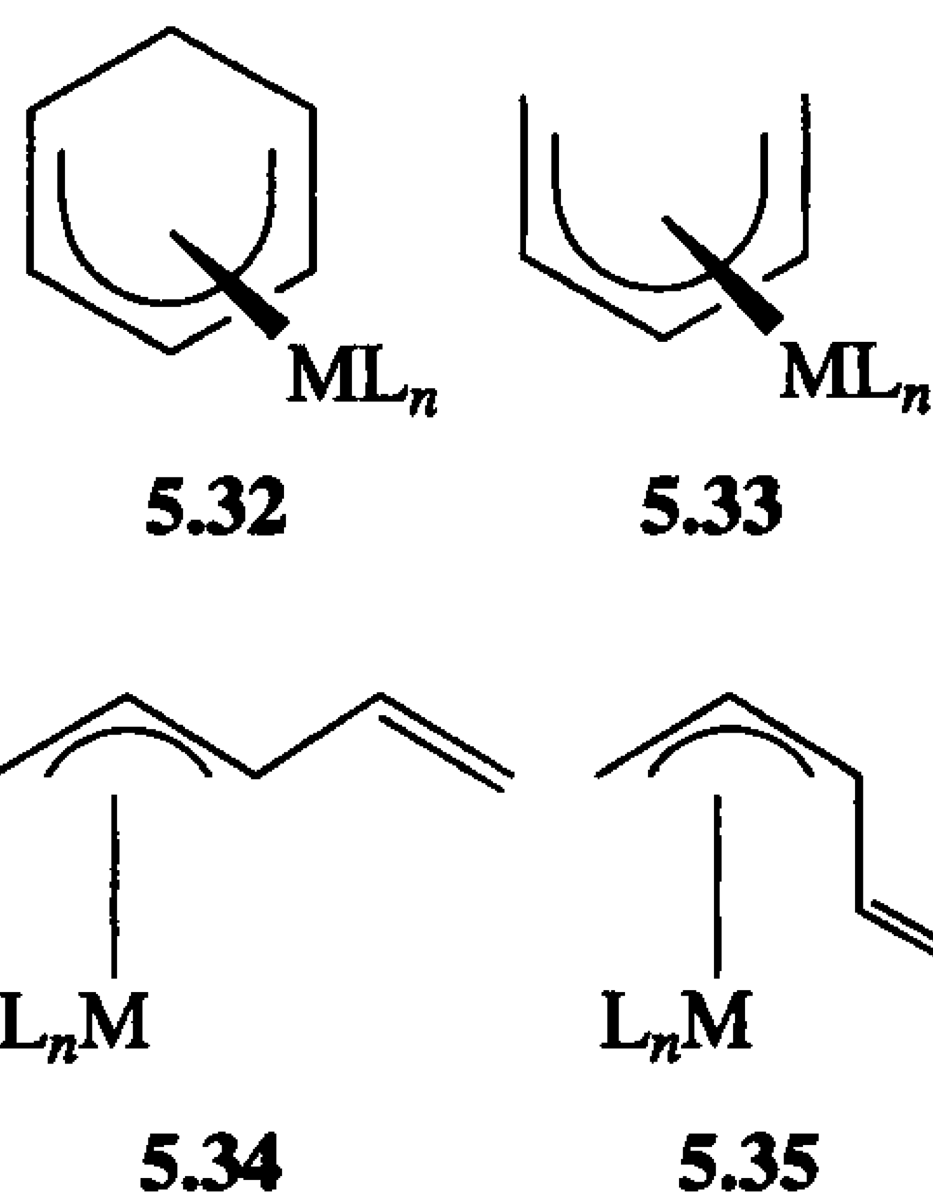



图 5.7　一些二茂镍的反应

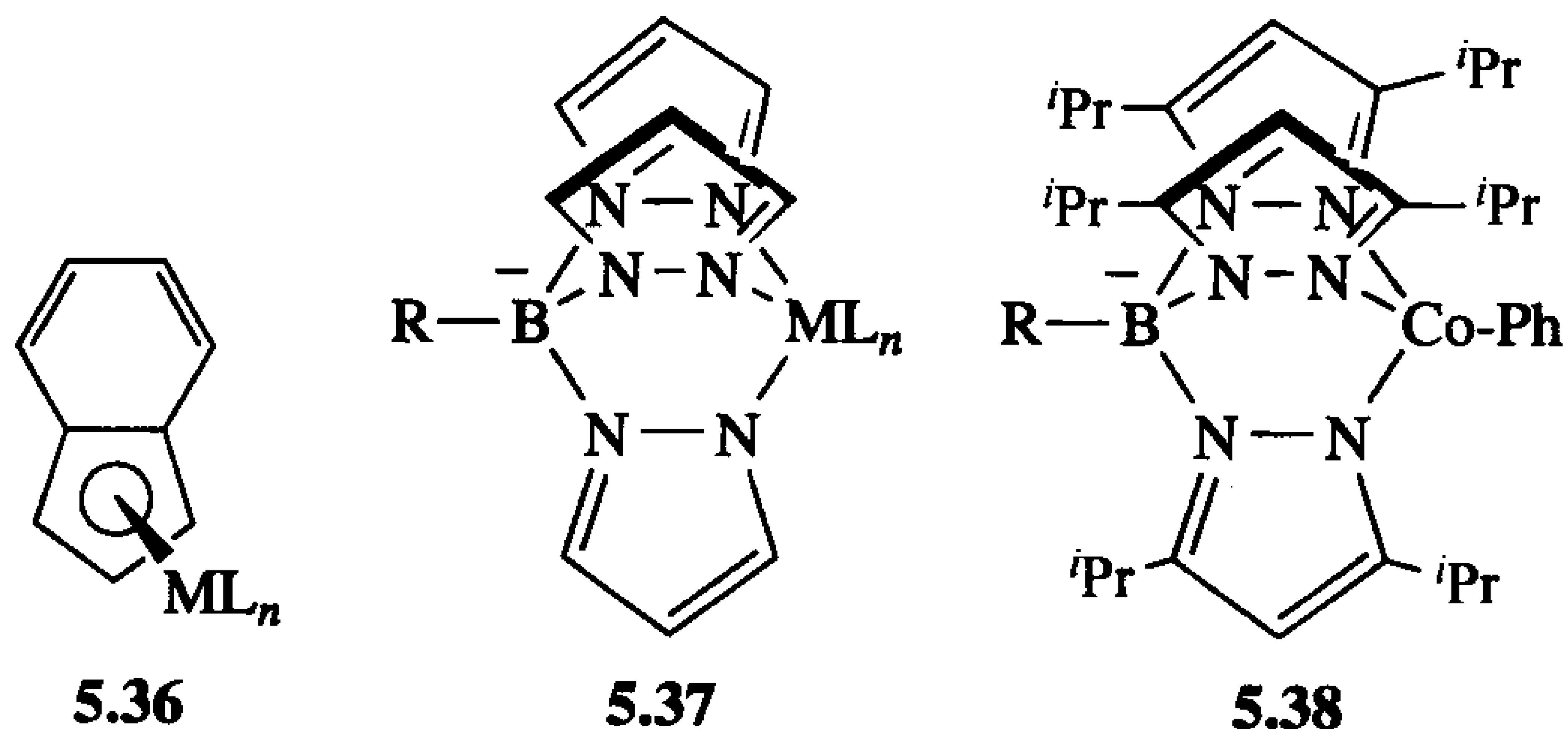
与 Cp 相似的两个五配位点配体是环己二烯 **5.32** 和戊二烯 **5.33**。环己二烯除环上未配位的亚甲基单元与其余配体形成的平面呈向外弯曲 30°～40°以外,其余性质与 Cp 很相似。而戊二烯配合物却很容易在 $\eta^1$、$\eta^3$、$\eta^5$ 结构之间来回穿梭变化。$\eta^3$ 形式的配合物是一个取代烯丙基化合物,可以有顺和反异构体(**5.34** 和 **5.35**);$\eta^1$ 形式的配合物金属可以结合在 1 位或 3 位。




### 5.4.3 Cp 的类似配体

茚基(**5.36**)是比 Cp 更好的 $\pi$ 电子受体。例如,$[(\eta^5\text{-Ind})IrHL_2]^+$ 可利用 $NEt_3$脱质子,但是 Cp 配合物甚至利用 $t$-BuLi 都不能使其脱质子。

三吡唑硼酸盐(**5.37**),通常用符号 Tp 表示,是一个有用的三齿面状 $N$- 辅助配体。Tp 配合物有些类似 Cp 配合物,尽管不像曾经想象的那么接近。Tp 配体场强更低些。例如,不像 $Cp_2Fe$,$Tp_2Fe$ 一样是顺磁性的。Tp 是 $LX_2$配体,因为它有一负电荷(如 $L_3^- = L_2X$)。



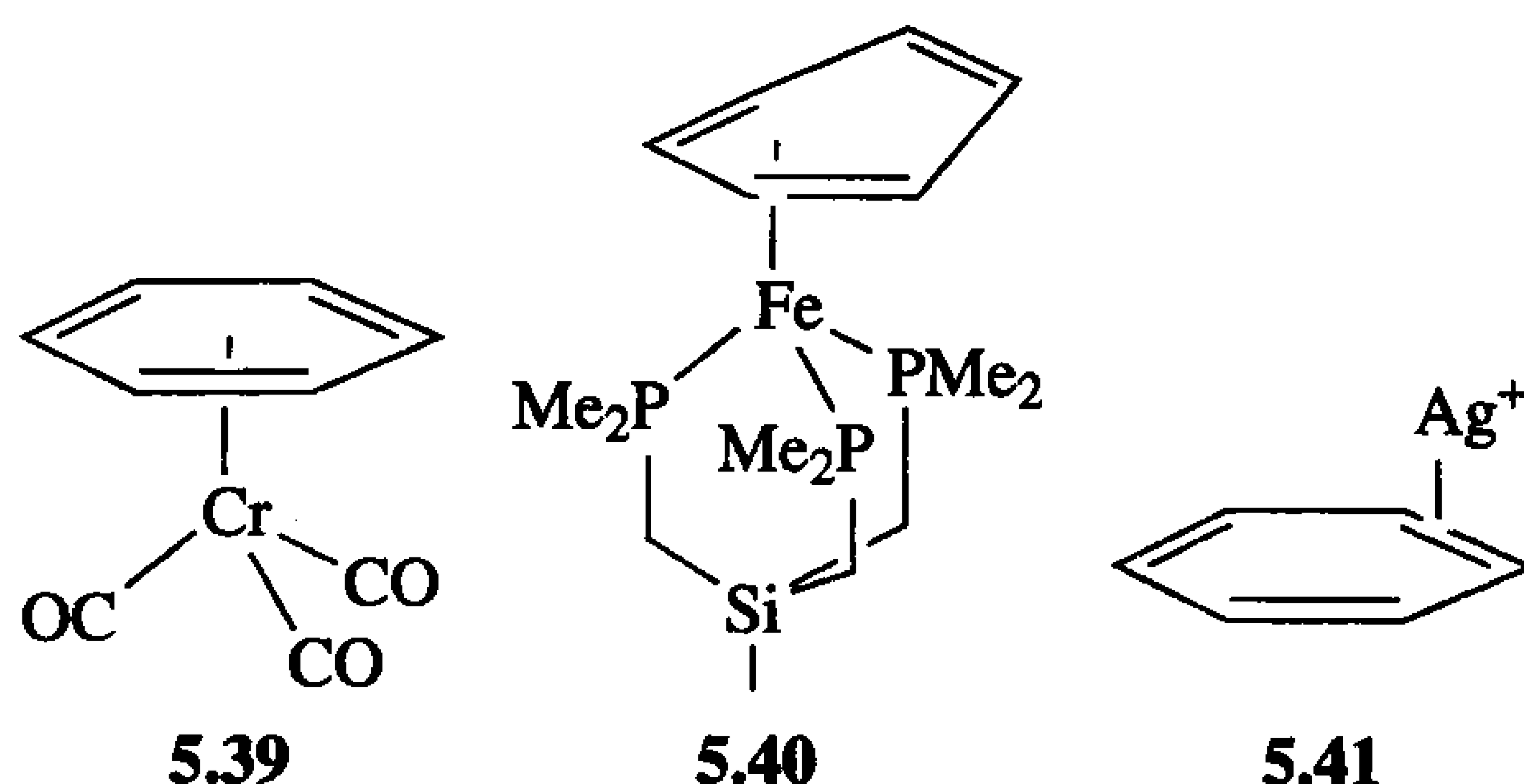

大体积的 Tp 有时被看成是四面体结构的强制配体(tetrahedral enforcers),即使在一个高度不常见的结构中,如 15e 顺磁性 Co(II)配合物(**5.38**),它也强烈地促进四面体几何结构的形成。

## 5.5 芳烃和其他脂环族配体

二苯铬在这一类配合物中有特殊的地位。早在 1955 年,Fischer 和 Hafner 就鉴定了它的结构为“三明治”结构的$[Cr(\eta^6\text{-}C_6H_6)_2]$[9],那时同类型的二茂铁结构

才刚刚被提出。密切相关的化合物在 1918 年起就已被 Hein 陆续合成，但其结构一直不清楚[10]。

芳烃通常以 6 电子 $\eta^6$ 的形式与过渡金属键合(**5.39**)，但是 $\eta^4$(**5.40**)和 $\eta^2$(**5.41**)结构也是大家所知道的。在 $\eta^4$ 形式中，环通常强烈地折叠，而 $\eta^6$ 芳烃倾向于平展结构。C—C 距离通常基本相等，但比在自由芳烃中稍微长些。芳烃比 Cp 基团更活泼，且它们也更容易从金属上脱离，所以芳烃大多数情况是演员配体而不是观众配体。

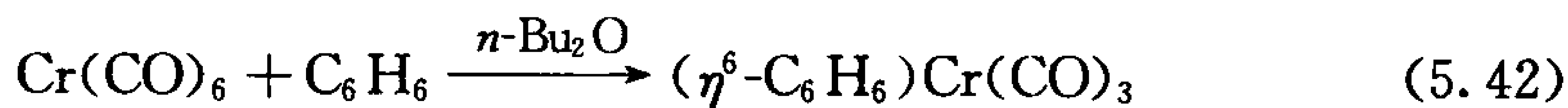



因为来自邻近金属的屏蔽作用，配位碳原子在$^{13}$C NMR 中化学位移向高场移动～25 ppm。

### 5.5.1　合成

典型的合成途径与烯烃配合物的合成途径稍有不同：

(1) 利用芳烃和还原态金属配合物反应：



$$Cr(CO)_6 + C_6H_6 \xrightarrow{n\text{-}Bu_2O} (\eta^6\text{-}C_6H_6)Cr(CO)_3 \tag{5.42}$$

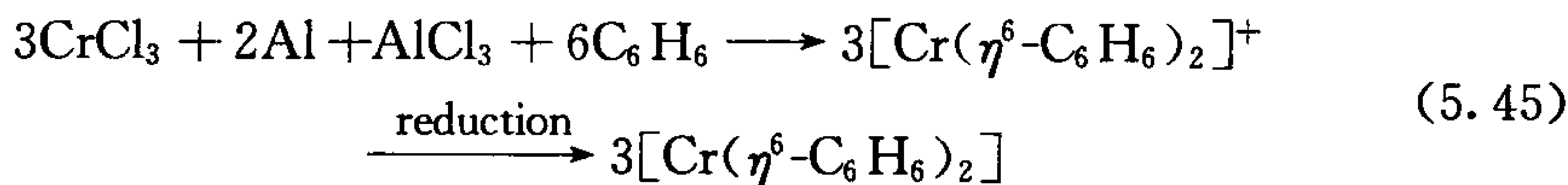


$$Ti(atoms) + PhMe \longrightarrow (\eta^6\text{-}PhMe)_2Ti \tag{5.43}$$



$$FeCp_2 + C_6H_6 + AlCl_3 \longrightarrow [CpFe(\eta^6\text{-}C_6H_6)]^+[AlCl_4]^- \tag{5.44}$$

(2) 利用芳烃、金属盐和还原试剂：



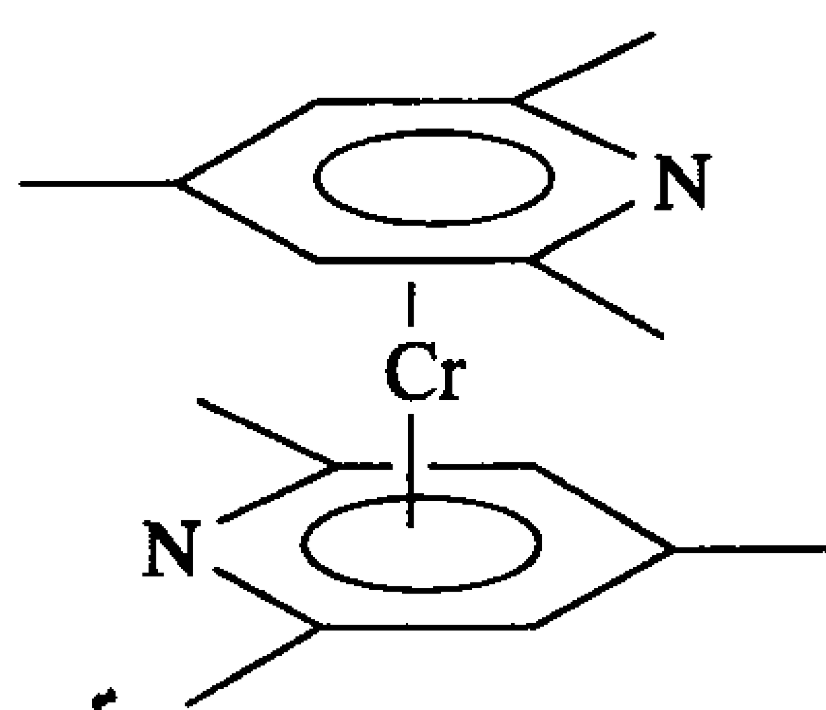
$$3CrCl_3 + 2Al + AlCl_3 + 6C_6H_6 \longrightarrow 3[Cr(\eta^6\text{-}C_6H_6)_2]^+ \xrightarrow{\text{reduction}} 3[Cr(\eta^6\text{-}C_6H_6)_2] \tag{5.45}$$

(3) 利用二烯：



$$\text{1,3-cyclohexadiene} + RuCl_3 \longrightarrow [(\eta^6\text{-}C_6H_6)RuCl(\mu\text{-}Cl)]_2 \tag{5.46}$$

在反应式 5.42 中，乙醚溶剂可能帮助稳定不饱和的 Cr 中间体。金属蒸气合成法用来合成普通方法不易获得的$[Cr(\eta^6\text{-}2,4,6\text{-三甲基吡啶})_2]$(**5.42**)。注意在吡啶上甲基的位阻是如何阻碍正常情况下经由氮原子而形成更为有利的 $\eta^1$ 结构配合物。




5.42

芳烃仅与低价金属键合，所以高氧化态的金属盐在配体存在时通常被还原[见方法(2)]。在第三条途径中，环己二烯还原金属，并在此过程中自身通过一种目前还不清楚的机理形成芳烃配体。

中性芳烃的分子轨道图类似于阴离子 Cp 的分子轨道图，但中性芳烃配体对金属是更弱的给体。从 $Cr(CO)_6$到$(C_6H_6)Cr(CO)_3$，$\nu(CO)$ 仅向更低的能量移动 50 $cm^{-1}$，这证实了该说法。键合消耗掉了环上的电子密度，使得亲核进攻更易进行。除了亲核进攻，金属还可促进在环上和 $\alpha$ 质子(如甲苯上的苄基质子)的去质子化。这由于环上正电荷的增加以及产生的碳负离子的负电荷可以离域到金属上并通过对 CO 基团的反馈而稳定。

## 5.5.2　其他芳烃配体

多环芳烃，如萘也能与低价金属键合。在这种情况下，$\eta^6$结构仍是很普通的。但 $\eta^4$键合的趋势有所增加。因为，这种情况允许一个未配位的环完全具有芳香性，如我们见到的茚基。如果一个环与另一个不同，则由于金属可与不同的环键合而形成不同的异构体，称为“联合异构体”(haptomer)。在联合异构(haptomeric)平衡下金属可以从一个环迁移到另一个环上。

将目光转移到富勒烯系列，图 5.8 展示了椭圆型分子 $C_{70}$如何与 Vaska 配合物键合的[11]。自由的 $C_{70}$没有得到能用于晶体结构测定的晶体，所以其椭圆结构是从 NMR 谱推断得来的。在富勒烯中，六元环之间的结合点似乎最活泼，这也是金属键合的地方。当烯烃或炔烃成键时，在平面 Vaska 配合物中，Cl 和 CO 基团向后弯曲成顺式；大概因为大体积基团 $C_{70}$的位阻斥力，这里 $PPh_3$基团向后弯曲。图 5.8 是在研究报道中常见的一种立体图。试试看，当把眼睛放松时凝视该图，两个眼睛各自形成的图像就可能合并在一起而给出分子的一个三维图像。

## 5.5.3　$\eta^7$配体

$\eta^7$-环庚三烯配体在如 $CpTa(\eta^7\text{-}C_7H_7)$一样的化合物中为大家所知道[12]。这个环是平面的，C—C 距离基本相同；$\eta^5$、$\eta^3$ 和 $\eta^1$-成键模型也是已知的。卓鎓阳离

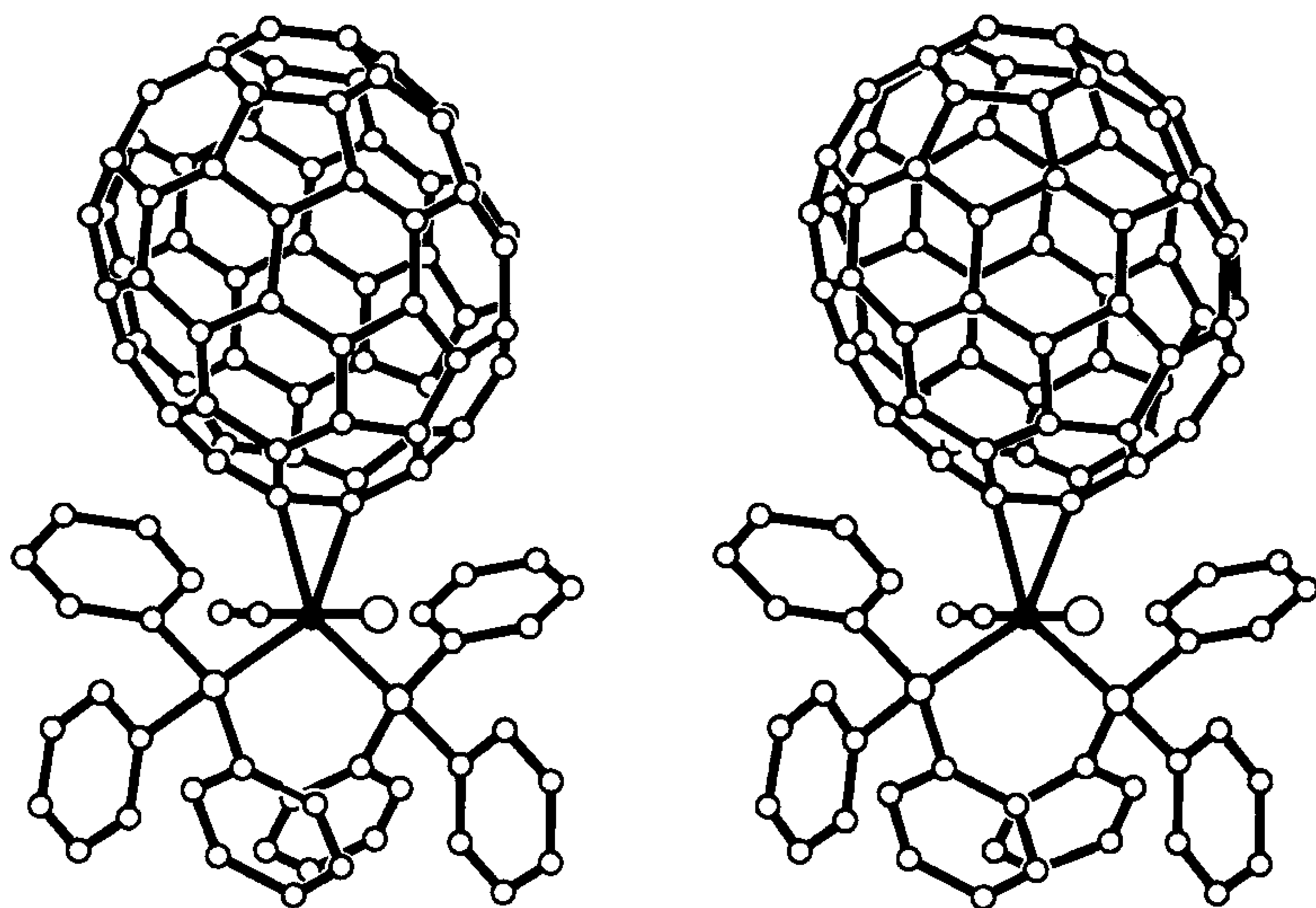
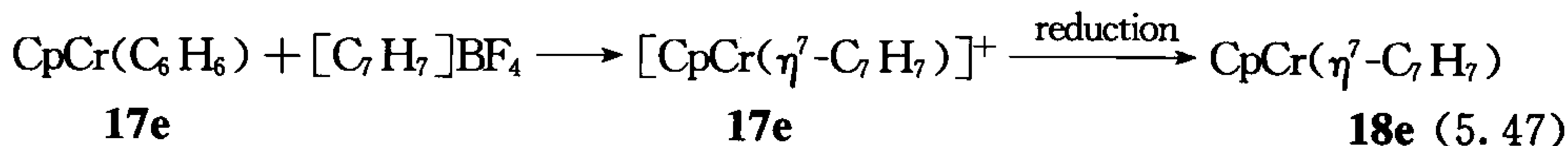


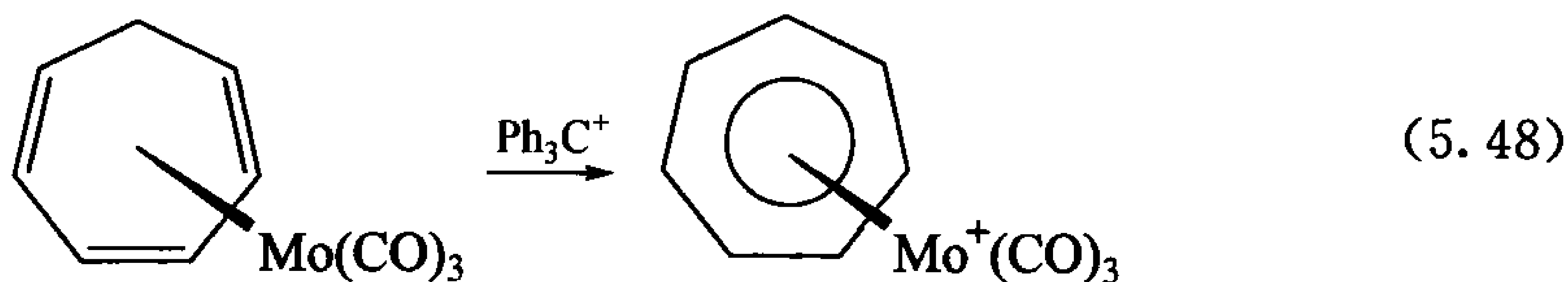
图 5.8　$(\eta^2\text{-}C_{70})Ir(CO)Cl(PPh_3)_2$的立体结构图[11]

子 $C_7H_7^+$ 是稳定的且可以分离出其盐（如氟硼酸盐），它经常用于配合物的合成。卓鎓阳离子的氧化态比较模糊，因为配体可以被看成 $C_7H_7^+$、$C_7H_7^-$ 或者 $C_7H_7^{3+}$，其中第一种和最后一种形式具有芳香性，而第二种是反芳香性的结构，其可能性小一些。$C_7H_7^{3+}$ $L_2X_3$形式似乎最适合描述 $CpTa(\eta^7\text{-}C_7H_7)$，其中 Ta 为 Ta(IV)。



$$\underset{\mathbf{17e}}{CpCr(C_6H_6)} + [C_7H_7]BF_4 \longrightarrow \underset{\mathbf{17e}}{[CpCr(\eta^7\text{-}C_7H_7)]^+} \xrightarrow{\text{reduction}} \underset{\mathbf{18e}}{CpCr(\eta^7\text{-}C_7H_7)} \quad (5.47)$$

常见的合成方法是利用 $Ph_3C^+$（式 5.48）或者 $Et_3O^+$ 从 $\eta^6$ 环庚三烯配合物中吸收一个 $H^-$；氧鎓正离子是首选试剂，因为副产物 $Et_2O$ 和 EtH 都是易挥发的。




(5.48)

## 5.5.4　$\eta^8$配体

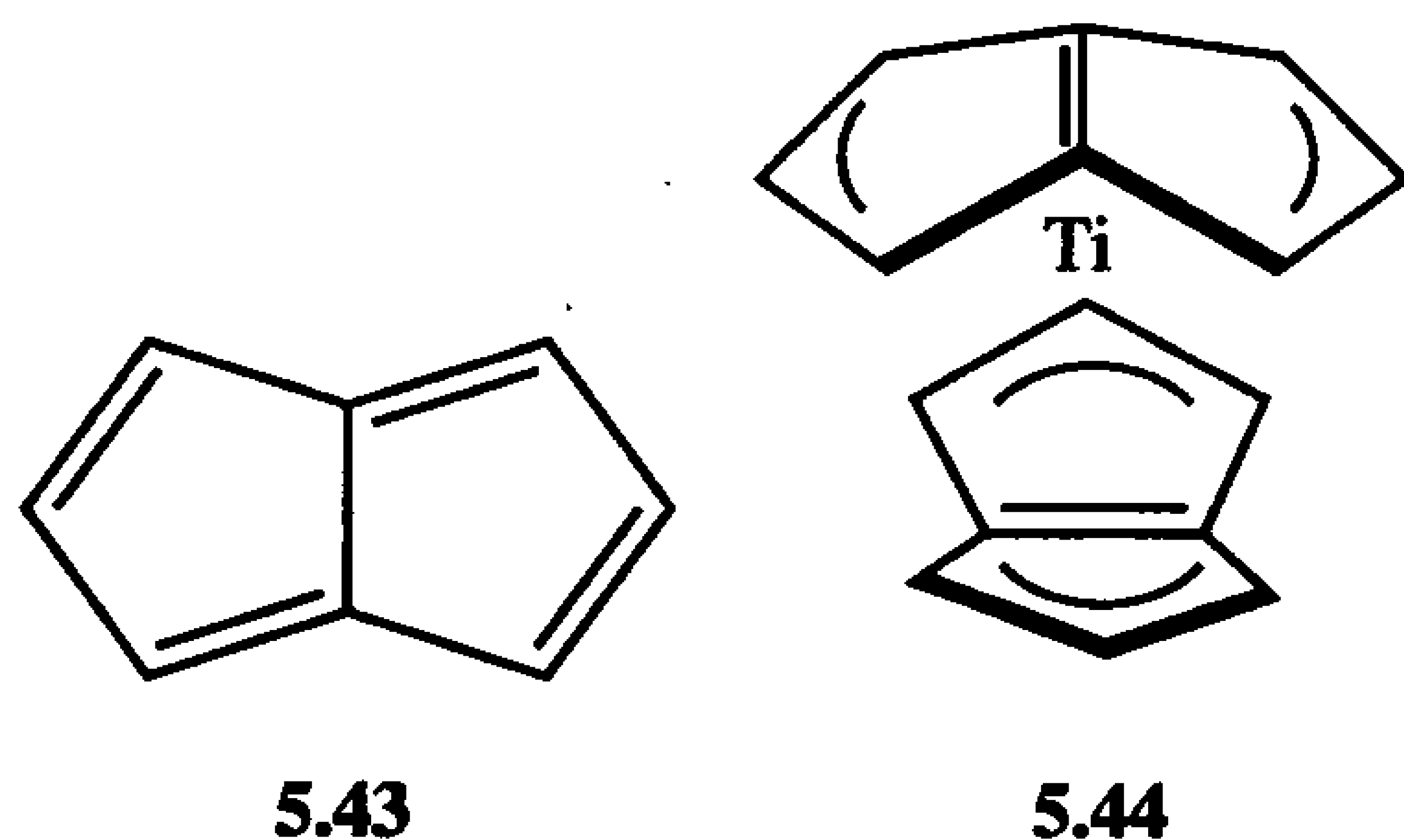
反芳香性的 $8\pi$ 电子非平面碳氢化合物 $\eta^7$-环辛三烯(cot)可以与被还原的二价芳香性阴离子 $cot^{2-}$ 结合形成配合物。经典的例子是 $U(cot)_2$。



$$UCl_4 + 2cot^{2-} \longrightarrow U(cot)_2 \quad (5.49)$$

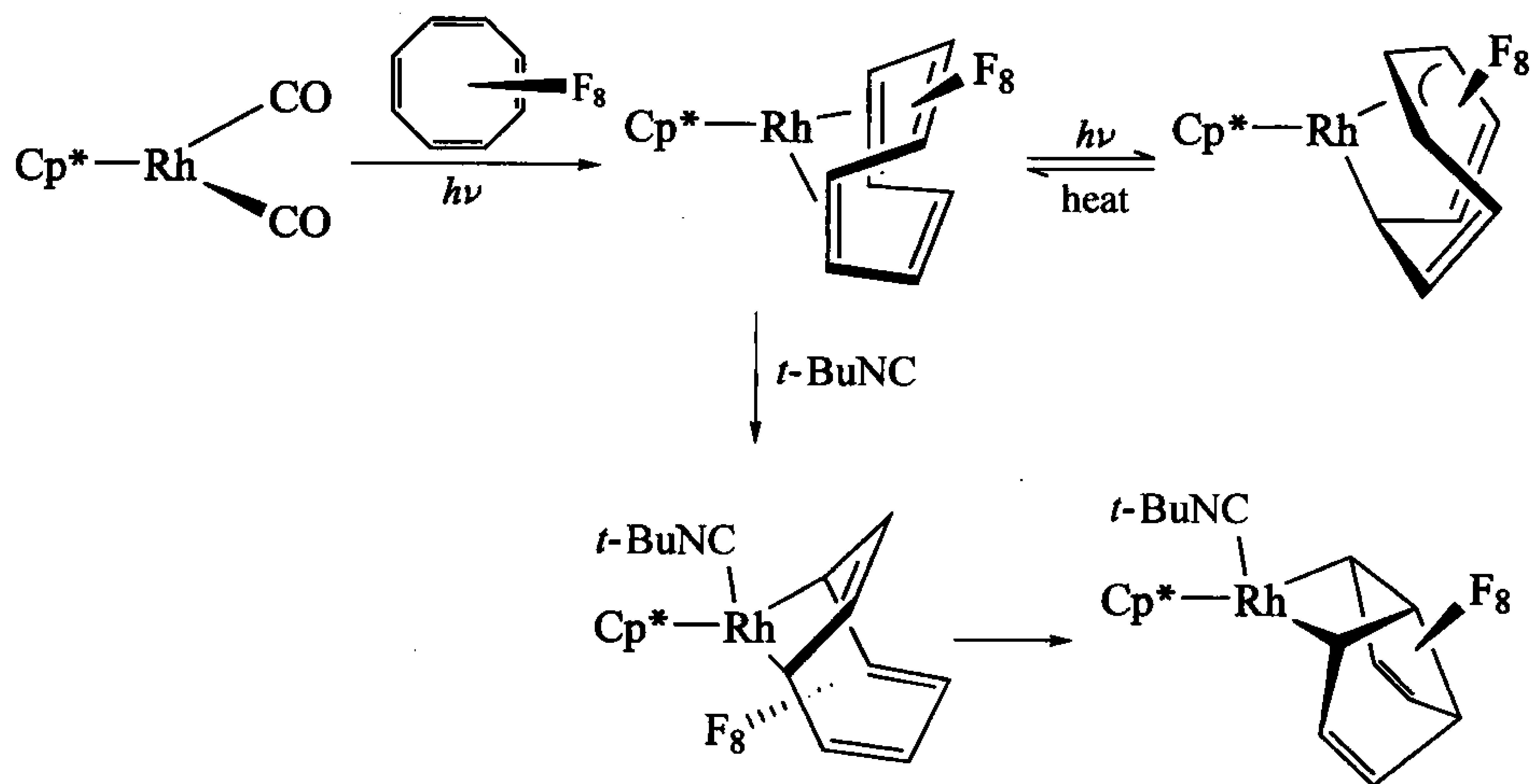
需要更多的电子才能达到 18e 结构的前过渡金属也可与环辛三烯形成 $\eta^8\text{-}C_8H_8$配合物，如$[(\eta^8\text{-}C_8H_8)Ti(N\mathit{t}\text{-}Bu)]$[13]。

不稳定的反芳香性 8π 电子双环芳烃——并环戊二烯(**5.43**)也可以被还原为芳香性的 10π 电子二价阳离子 $C_8H_8^{2-}$，它可与金属形成如 **5.44** 所示的折叠结构配合物。其形式上的 20 价电子数与 **5.7** 的解释类似，即其中的一个配体轨道未与金属相互作用[14]。




### 5.5.5　碳氟化合物

全氟多烯、多炔与它们的碳氢类似物的化学有着显著的不同。辛氟环辛三烯(ofcot)是被广泛研究过的化合物之一，现已被发现它可以经历不寻常的重排并采用一种 cot 配体未知的成键模式(式 5.50)。由于吸电子 F 取代基的存在，这些配体是比其碳氢类似物更差的 σ 电子给体和更好的 π 电子受体。

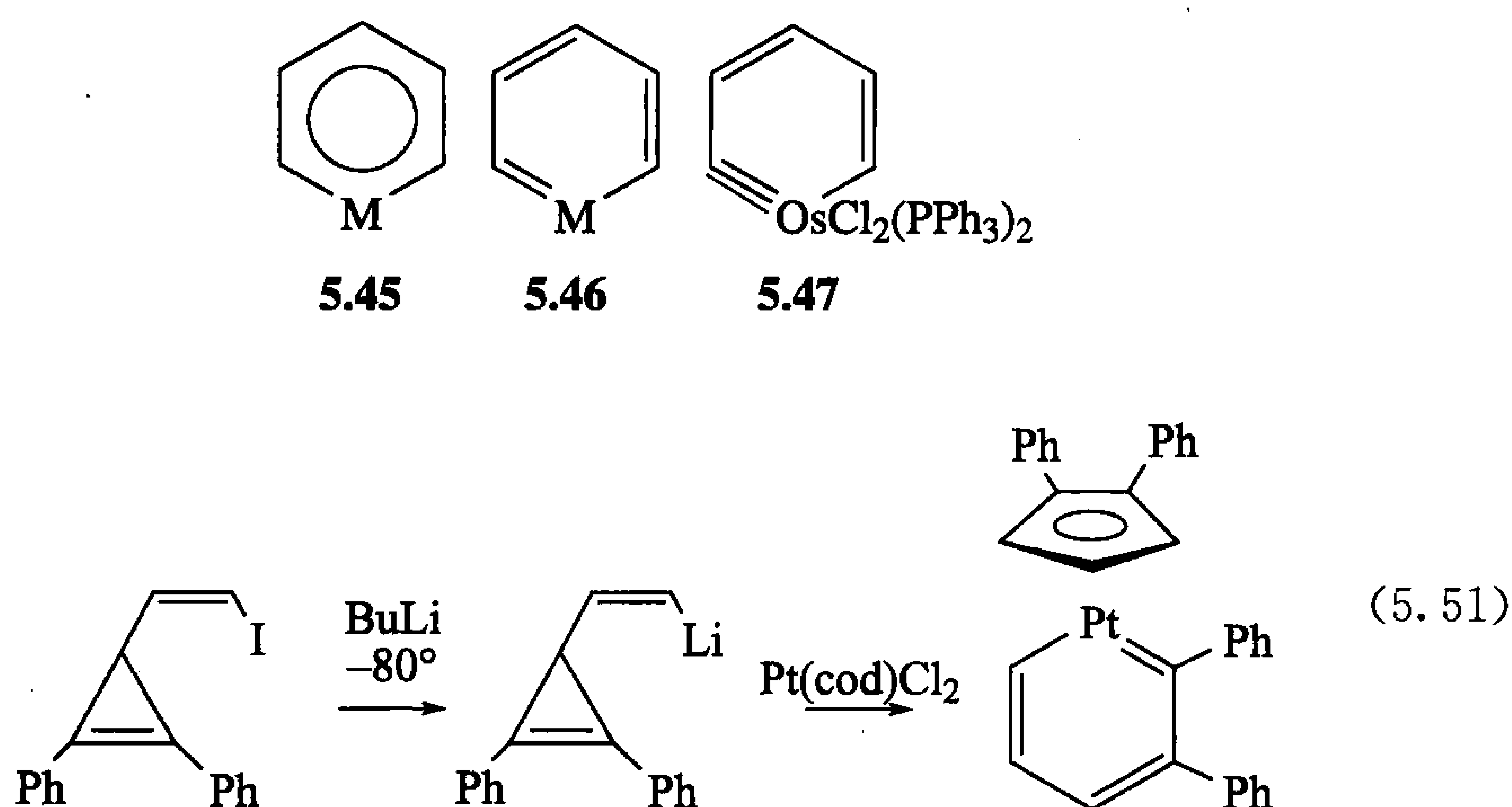



(5.50)

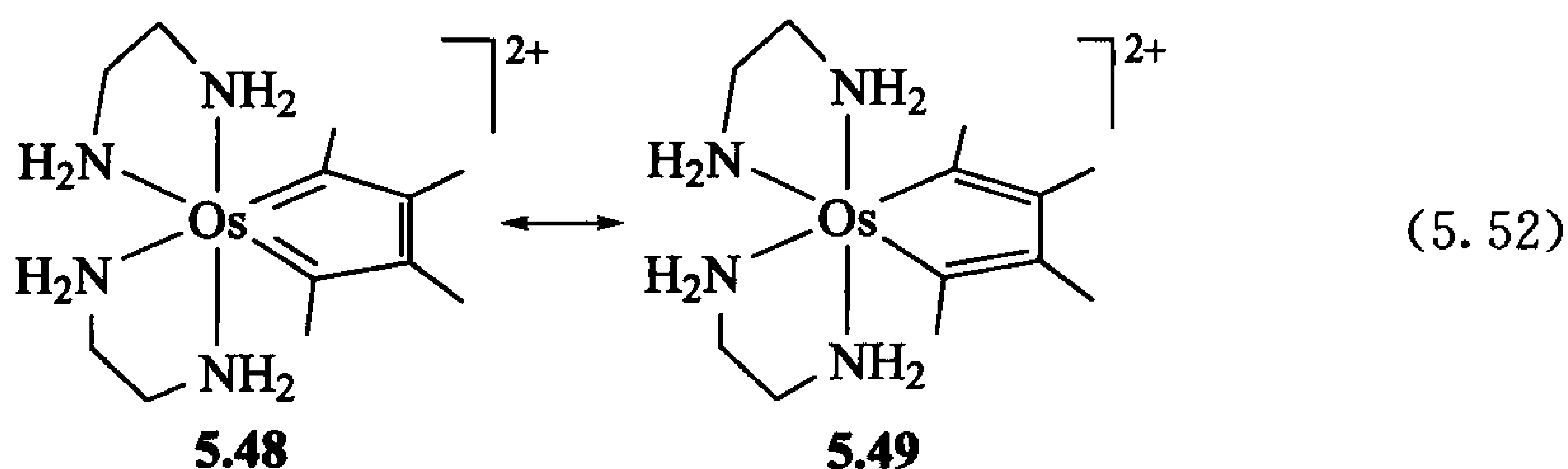
一些氟代配体的配合物属于易溶于碳氟相的催化剂；这样催化剂通常可以很容易地从氟两相催化反应的有机产物中分离回收，这是因为普通碳氢化合物与碳氟化合物是不相溶的，从而形成一个分离层[15]。

## 5.6　金属环化物和等瓣置换

一个分子片断的化学性质主要取决于前线轨道的电子占据情况和形状。所以有些看似完全不同的片断，其化学性质常可能非常相似。例如，Hoffmann[16]认为 $Fe(CO)_4$和 $CH_2$是等瓣的，因为它们都有一个空轨道(LUMO)和一个填满的轨道(HOMO)。这个概念将在 13.2 节中详细讨论，它现在已被用于理解金属苯(**5.45**)。在金属苯中，我们用等瓣于 CH 的金属片断取代苯中的一个 CH[17]。X 射线结构显示 $MC_5$环是平面的，且其键长不改变。而在预期的非芳香性金属环己三烯结构 **5.46** 中，其键长应该是有改变的。式 5.51 给出了一个合适的合成途径。如果电子计数允许，金属苯容易重排为环戊二烯基；这无疑地发生在式 5.51 中。结构 **5.47** 是金属苯重排为环戊二烯基金属的一个例子。硝化和溴化是真正芳香环的反应特性，在锇苯化合物中已经观察到。这一螯合环的芳香程度仍需进一步研究[18]。



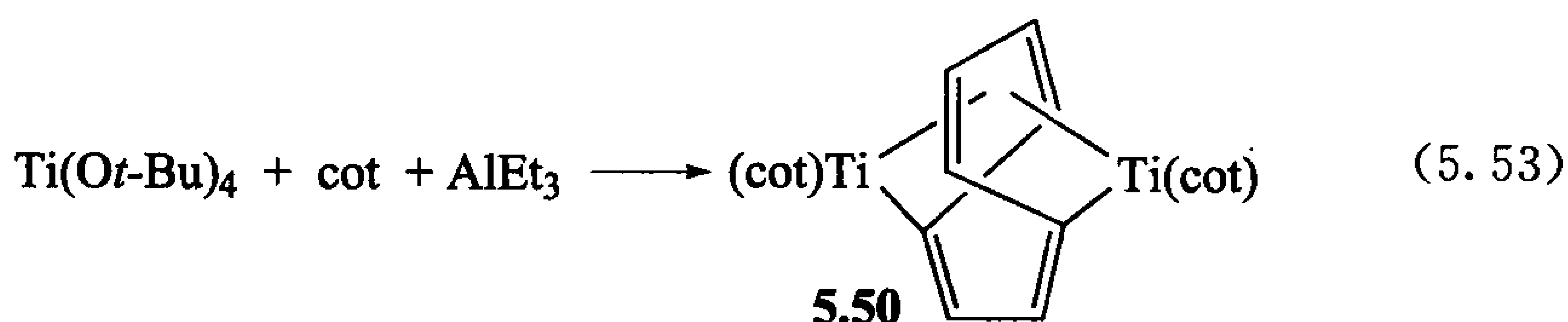

对于一个有强烈反馈性质的金属，式 5.52 的金属环戊二烯结构具有双卡宾性质。例如，X 射线晶体结构表明 **5.48** 具有双卡宾结构，而不是常见的金属环戊二烯结构(**5.49**)。值得注意的是，**5.48** 中的金属环是 4e 配体而 **5.49** 中的是 2e 配体，因此 **5.48** 到 **5.49** 的转换仅在金属可以接受 2e 的情况下才可能发生[在离子模型中两个配体均被当成 4e 配体，但金属在 **5.48** 中被看成 $d^6$ Os(II)而在 **5.49** 中是 $d^4$Os(IV)]；在两个模型化合物中，**5.48** 是一个 18e 配合物而 **5.49** 是一个 16e 配合物。




(5.52)

## 5.7 多烯和多烯基配合物的稳定性

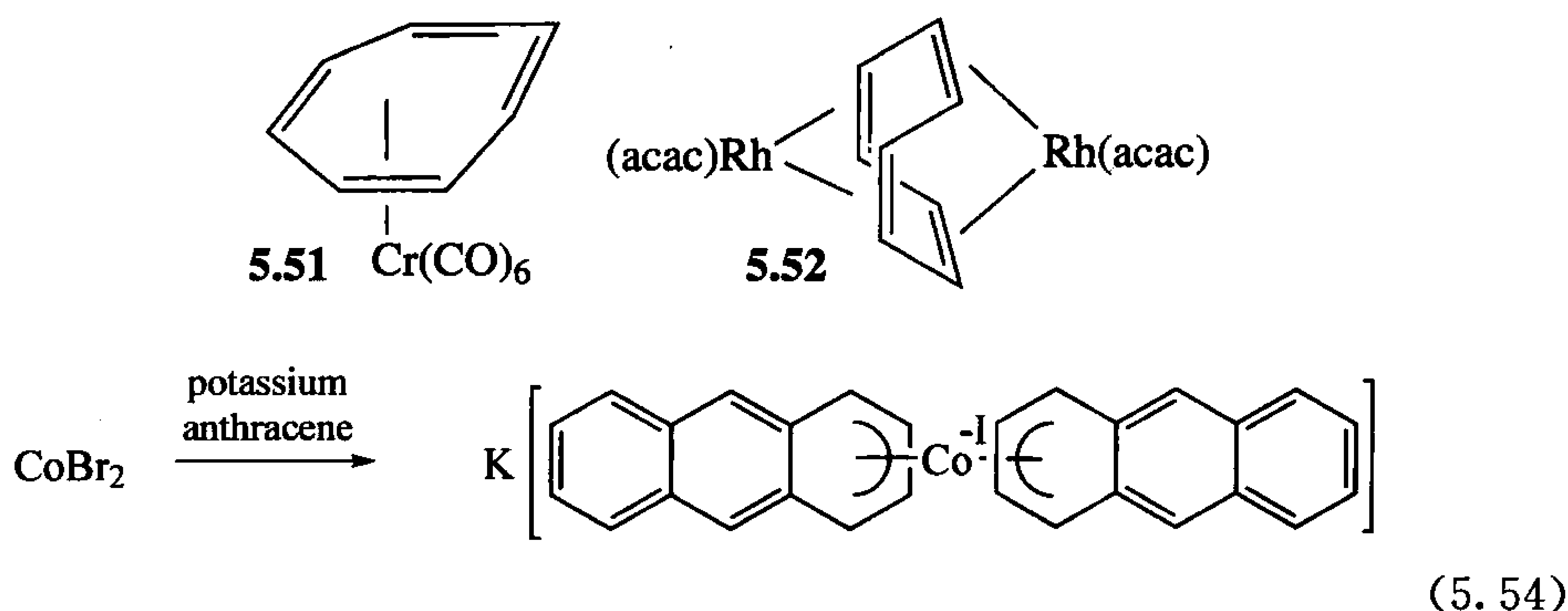
多烯配合物 $L_n$ 比多烯基配合物 $L_nX$ 更容易离解，因为自由多烯通常是稳定的物种。而多烯基却必须以不稳定的阴离子、阳离子或者自由基离解。最强的 $\pi$ 反馈成键和最富电子的金属通常将多烯和多烯基键合得最紧密。例如，强 $\pi$ 键性能金属的丁二烯配合物比弱 $\pi$ 性能金属的丁二烯配合物更具有 $LX_2$ 特性，因此丁二烯更不像自由配体，也更不易离解。吸电子取代基能促进反馈并可以大幅度地提高配合物的稳定性，如我们在 5.1 节所见的 $C_2F_4$。相反，像 Ti(IV)和 Nb(V)这样的 $d^0$ 金属不能反馈，通常结合成具有茂环的如 $Cp_2NbCl_3$ 或者[Ti($\eta^3$-$C_3H_5$)$_4$]那样的 $L_nX$ 配体，而不是如 CO、$C_2H_4$ 和 $C_6H_6$ 等 $L_n$ 配体。但一些例外也很有趣，如[Cp* M($\eta^6$-$PhCH_3$)$Me_2$][MeB($C_6F_5$)$_3$] (M 为 Ti，Zr，Hf)，以及甚至[$Cp_2$Zr(O*t*-Bu)($CH_2$=CHMe)][B($C_6F_5$)$_3$]。




(5.53)

当我们将目光转到周期表的右边时，$ML_n$ 片断倾向于有一个更高的电子计数，因为来自金属的贡献上升。这意味着有大电子计数的多烯不能成键，否则最后的电子计数将超过 18e。如上面提到的，*f* 轨道出现的结果导致铀具有 32 电子规则，在 U($\eta^8$-$C_8H_8$)$_2$ 中，铀能够接受来自从两个 cot 配体上的 16e。d 区元素却不可以做到。钛在 **5.50** 中接受一个 $\eta^8$-$C_8H_8$ 环(式 5.53)，铬在 **5.51** 中接受一个 $\eta^8$-$C_8H_8$ 环，但在 $\mu$-$\eta^4$-$C_8H_8$ 乙酰丙酮配合物 **5.52** 中，铑从 cot 接受的电子不会多过 4e。尽管这个问题对于 $\eta^5$-Cp 和($\eta^6$-$C_6H_6$)配合物没有那么严重，在周期表右边的金属配合物稳定性却显著降低，如它们的 Pd 和 Pt 配合物。从左到右直到第 11 族，$\eta^4$-丁二烯和 $\eta^3$-烯丙基配合物的稳定性似乎受金属影响不大。

多烯配合物在低氧化态下的稳定性也会增加。在式 5.54 中，Co(-I)的反馈如此强，以至于 $\eta^4$-蒽配体体现出明显的烯二基($LX_2$)特性。




(5.54)

- $L_nX$ 配体如 Cp 比 $L_n$ 配体如苯倾向于更强的成键。
- 对 π 键配体(5.1～5.3 节)的反馈增强将削弱配体内的成键，降低对配体亲核进攻的趋势。

## 参考文献


[1] D. M. P. Mingos, *J. Organometal. Chem.* **635**, 1, 2001.

[2] J. C. Jeffery, M. Green, and J. M. Lynam, *Chem. Commun.* **2002**, 3056. J. J. Carbo, P. Crochet, M. A. Esteruelas, Y. Jean, A. Lledos, A. M. Lopez, E. Oñate, *Organoletallics* **21**, 305, 2002.

[3] X. Li, C. D. Incarvito, R. H. Carbtree, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 3698, 2003. D. B. Grotjahn, X. Zeng, A. L. Cooksy, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 2798, 2006.

[4] B. M. Trost, *Acc. Chem. Res.* **35**, 695, 2002.

[5] A. Wojcicki, *Inorg. Chem. Commun.* **5**, 82, 2002.

[6] M. D. Spencer, S. R. Wilson, G. S. Girolami, *Organometallics* **16**, 3055, 1997.

[7] R. Gleiter, D. B. Werz, *Organometallics* **24**, 4316, 2005.

[8] P. Laszlo, R. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **39**, 123, 2000.

[9] E. O. Fisher, R. Jira, *J. Organometal. Chem.* **637**, 7, 2001.

[10] D. Seyferth, *Organometallics* **21**, 1520 and 2800, 2002.

[11] A. L. Balch, V. J. Catalano, J. W. Lee, M. M. Olmstead, S. R. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 8953, 1991.

[12] W. Noh, G. S. Girolami, *Inorg. Chem.* **47**, 535, 2008.

[13] S. C. Dunn, N. Hazari, N. M. Jones, A. G. Moody, A. J. Blake, A. R. Cowley, J. C. Green, P. Mountford, *Chem. Eur. J.* **11**, 2111, 2005.

[14] O. T. Summerscales, F. G. N. Cloke, *Coord. Chem. Rev.* **250**, 1122, 2006.

[15] D. Lantos, M. Contel, A. Larrea, D. Szabo, I. T. Horvath, *QSAR & Comb. Sci.* **25**, 719, 2006.

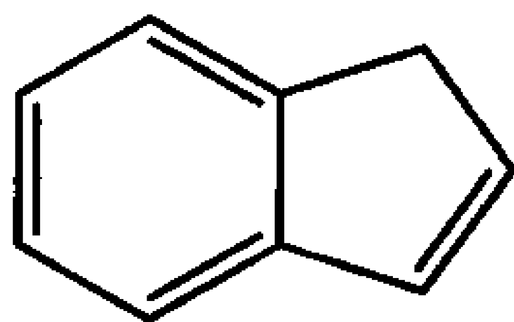
[16] H. Tang, D. M. Hoffman, T. A. Albright, H. B. Deng, R. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **32**, 1616, 1993.

[17] L. J. Wright, *Dalton Trans.* **2006**, 1821.

[18] H. Masui, *Coord. Chem. Rev.* **219**, 957, 2001.

## 练　习　题

1. 把下列几对金属片断按照烯烃亲核进攻增加的趋势进行排序：
   (1) $PdCl_2(H_2O)$，$PtCl_2(H_2O)$；
   (2) $Pd(PPh_3)_2$，$Pd(PPh_3)_2Cl^+$；
   (3) $CpMo(NO)P(OMe)_3^+$，$Mo(NO)PMe_3^+$。
2. 尽管 $L_nMCH_2CH_2ML_n'$可以被当成一个桥联乙烯配体，但这种结构类型的例子很少是从乙烯本身合成的。举出一条 $L_nMCH_2CH_2ML_n'$的一般合成途径，该途径不涉及乙烯；并解释在没有晶体图的情况下你如何得知该配合物的桥联结构。这些合成可能会出现什么问题？
3. 2,3,4,5-四苯基环戊二烯酮是 PhC≡CPh 和 $Fe_2(CO)_9$形成的产物之一。给出该产物的形成机理。你认为二烯酮可能会形成金属配合物吗？举出一个具体的例子以及你如何合成这样的配合物。
4. 举出从 $Cp_2MoCl_2$生成 $Cp_2Mo(C_2H_4)Me^+$的合成方法。你认为乙烯配体的取向如何？假如烯烃不能自由旋转，你如何说明乙烯配体所采取的取向？
5. 如果配体 L 有更多可释放的电子，预期在配合物 $L_nM(\eta^4$-丁二烯)中会发生什么样的结构变形？
6. 先后用$[(C_2H_4)IrCl]_2$和 $P(OMe)_3$处理，1,3-cod(环辛二烯)可以转换为自由的 1,5-cod。你认为机理是什么？就 1,3-cod 而言，1,5-cod 是热力学不稳定的，这是为什么？是什么提供了重排的动力？
7. 你预计$[PtCl_3(丙烯)]^-$有多少个异构体？
8. [TpCoCp]是高自旋的(Tp 显示在结构 **5.37** 中)。遵照图 5.5 写出其 *d* 轨道占据模式并预测其有多少个未成对电子(*Chem. Comm.* 2052,2001)。
9. $IrH_2(H_2O)_2(PPh_3)_2^+$与茚 $C_9H_8$反应给出$(C_9H_{10})Ir(PPh_3)_2^+$。加热时，这个物种失去 $H_2$重排给出$(C_9H_9)IrH(PPh_3)_2^+$。提到的两个 Ir 物种中仅得到第一个与诸如 CO 一样的配体反应以取代 $C_9H_7$。你认为这些配合物的结构是怎样的？

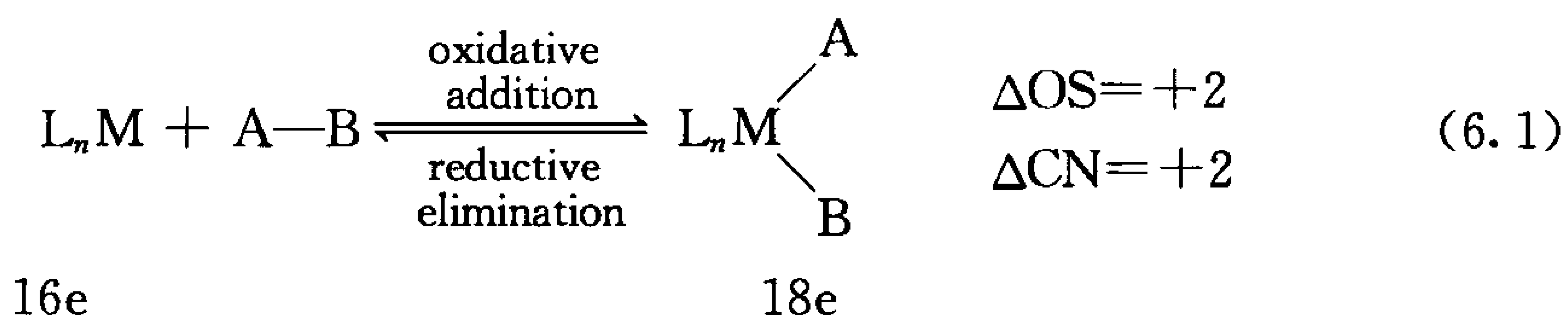


Indene

10. 从式 5.26 给出的信息，推断 $\eta^3$-炔丙基配体为电子计数贡献出多少电子。炔丙基配体中 C—C—C 的键角是 153°。这为什么不同于烯丙基配体的大约 120°以及如 HC≡C—$CH_2OH$ 一样的简单炔丙基化合物的 180°？

# 第 6 章　氧化加成与还原消除反应

我们已经知道，$C_2H_4$ 或者 CO 等中性配体可以通过取代反应进入金属的配位圈。现在，我们来了解另外一类无论是在合成还是催化反应中都很重要的反应（参见第 9 章），这类反应是通过对 A—B 分子（如 $H_2$ 或 $CH_3$-I）的氧化加成反应，同时引入 A 和 B 两个阴离子配体。它的逆过程称为还原消除反应，还原消除反应是从 M(A)(B)化合物中释放出 A—B。这类反应经常出现在催化反应产物生成这一步中。在氧化反应中，A—B 键被打开，生成 M—A 和 M—B 键。因为 A 和 B 都是 X 型配体，所以反应过程中，氧化态、电子数以及配位数同时增加 2 个单位。反应名称中的“氧化”和“还原”正是来自于这种形式氧化态的改变。



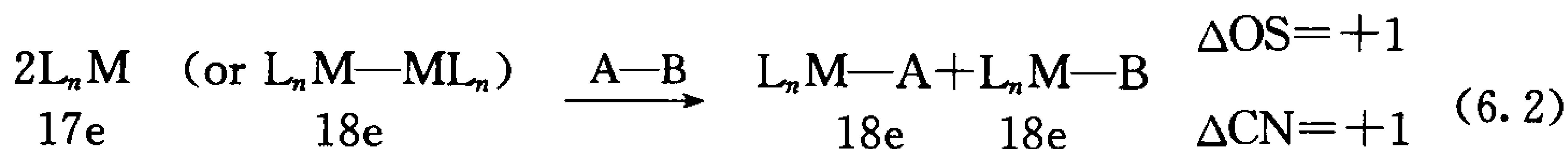

氧化加成反应有多种机理，但是根据式 6.1，其价电子数增加 2 则意味着金属需要有一个 2e 空配位点。反应可以从一个 16e 配合物出发或一个 18e 配合物失去一个配体，从而空出一个 2e 空配位点。氧化加成反应中金属氧化态增加 2，因此要求发生氧化加成的金属配合物中的金属还有一个价态增加 2 的稳定氧化态（对还原消除反应，反之也如此）[1]。

式 6.2 是一个双核氧化加成反应，反应中两个金属的氧化态、电子数以及配位数各增加 1 而不是 2。这类反应是一个 17e 的金属配合物，或者是存在一个 M—M 键的双核 18e 金属配合物，该配合物能够分解得到 17e 金属配合物，而该金属有一个价态增加 1 的稳定氧化态。表 6.1 根据金属的 $d^n$ 电子构型和其在元素周期表中的位置列出了常见的氧化加成反应类型。无论反应机理如何，都有一对电子从金属净转移到 A—B 键的 $\sigma^*$ 轨道，同时 A—B 键的 $\sigma$ 电子转移到金属上。这个过程使得 A—B 键断裂并形成 M—A 和 M—B 键。该过程是可逆的，因此有利于氧化加成方向的因素不利于还原消除反应。这些因素包括金属氧化态的趋向和 A—B 键的强度。氧化加成反应往往从金属的还原态开始，只有少数氧化态高于 +2 的金属仍具有足够的还原性来进行氧化加成，除非遇到类似 $Cl_2$ 的强氧化剂。反之，一个高氧化态的金属更可能进行还原消除反应。

表 6.1 氧化加成反应的一般方式*

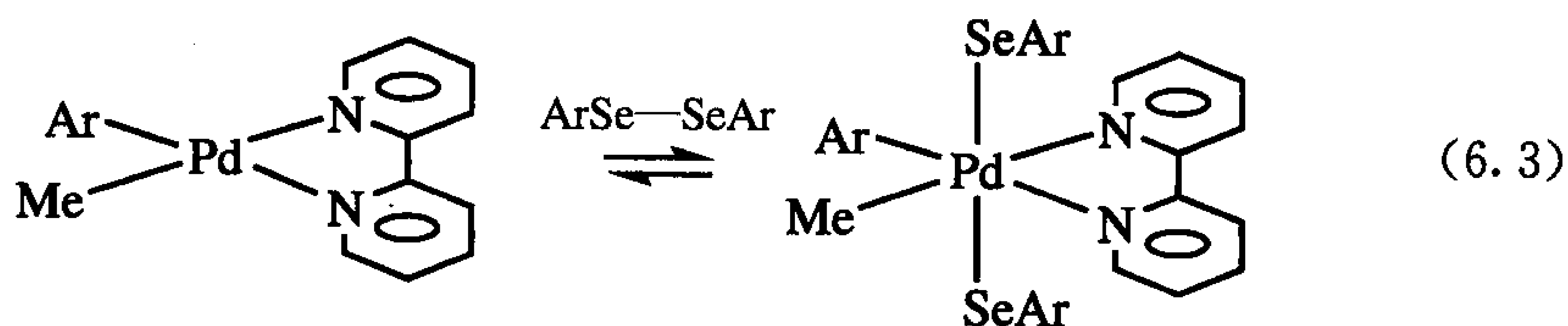
| Change in $d^n$ Configuration | Change in Coordination Geometry | Examples | Group | Remarks |
|---|---|---|---|---|
| $d^{10} \to d^8$ | Lin. $\xrightarrow{X_2}$ Sq. Pl. | Au(I)→(Ⅲ) | 11 | |
| | Tet. $\xrightarrow{-2L, X_2}$ Sq. Pl. | Pt,Pd(0)→(Ⅱ) | 10 | |
| $d^8 \to d^6$ | Sq. Pl $\xrightarrow{X_2}$ Oct. | M(Ⅱ)→(Ⅳ) | 10 | M=Pd,Pt |
| | | Rh,Ir(Ⅰ)→(Ⅲ) | 9 | Very common |
| | | M(0)→(Ⅱ) | 8 | Rare |
| | TBP. $\xrightarrow{-L, X_2}$ Oct. | M(Ⅰ)→(Ⅲ) | 9 | |
| | | M(0)→(Ⅱ) | 8 | |
| $d^7 \to d^6$ | 2Sq. Pyr. $\xrightarrow{X_2}$ 2Oct. | 2Co(Ⅱ)→(Ⅲ) | 8 | Binuclear |
| | 2Oct. $\xrightarrow{-L, X_2}$ 2Oct. | 2Co(Ⅱ)→(Ⅲ) | 8 | Binuclear |
| $d^6 \to d^4$ | Oct. $\xrightarrow{X_2}$ 7-c | Re(Ⅰ)→(Ⅲ) | 7 | |
| | | M(0)→(Ⅱ) | 6 | |
| | | V(−Ⅰ)→(Ⅰ) | 5 | |
| $d^4 \to d^3$ | 2Sq. Pyr. $\xrightarrow{X_2}$ 2Oct. | 2Cr(Ⅱ)→(Ⅲ) | 6 | Binuclear |
| | 2Oct. $\xrightarrow{-L, X_2}$ 2Oct. | 2Cr(Ⅱ)→(Ⅲ) | 6 | Binuclear |
| $d^4 \to d^2$ | Oct. $\xrightarrow{X_2}$ 8-c | Mo,W(Ⅱ)→(Ⅳ) | 6 | |
| $d^2 \to d^0$ | Various | M(Ⅲ)→(Ⅴ) | 5 | |
| | | M(Ⅱ)→(Ⅳ) | 4 | |

* Lin. = linear(线形), Tet. = tetrahedral(四面体的), Oct. = octahedral(八面体的), Sq. Pl. = square planar(平面四边形), TBP. = trigonal bipyramidal(三角双棱锥形的), Sq. Pyr. = square pyramidal (立方锥形的); 7-c, 8-c=7- and 8-coordinate(七和八配位的)。



$$\underset{17e}{2L_nM} \quad \underset{18e}{(\text{or } L_nM{-}ML_n)} \xrightarrow{A-B} \underset{18e}{L_nM{-}A} + \underset{18e}{L_nM{-}B} \quad \begin{matrix}\Delta OS=+1 \\ \Delta CN=+1\end{matrix} \tag{6.2}$$

到底是发生氧化加成反应还是还原消除反应取决于 A—B 键键能以及 M—A 键与 M—B 键的键能之和。如对第三过渡系,M—L 键的键能很强,所以更容易发生氧化加成反应。烷基卤化物含有较弱的 C—Hal 键,易发生氧化加成反应;而对于烷基化合物,C—H 键很强,往往是由 M(R)(H) 配合物还原消除而得到。有时会存在一个反应平衡(式 6.3):




(6.3)

强供电子配体由于能够稳定金属的高氧化态而有利于反应向氧化加成方向进行。尽管形式上金属氧化态改变为+2(式 6.1)，但实际上金属价态的变化远小于此，因为在 $L_nM(A)(B)$ 中 A 和 B 都不可能是真实的 −1 价。真正的价态变化取决于 A 和 B 的电负性(式 6.1)，因此下列物质发生氧化加成的顺序为 $H_2<HCl<Cl_2$。我们可以通过实验的方法测定出从 $IrCl(CO)L_2$ 到 $Ir(A)(B)Cl(CO)L_2$ 的 $\Delta\nu CO)$ 的值来估算出不同试剂的氧化能力(表 6.2)，氧化性越强的试剂越能降低 M—CO 的电子反馈，使得 $\Delta\nu(CO)$ 的值越负。

**表 6.2　Vaska 配合物氧化加成产物的羰基拉伸频率**

| Reagent | $\nu(CO)/cm^{-1}$ | $\Delta\nu(CO)/cm^{-1}$ |
|---|---|---|
| None | 1967 | 0 |
| $O_2$ | 2015 | 48 |
| $D_2^*$ | 2034 | 67 |
| HCl | 2046 | 79 |
| MeI | 2047 | 80 |
| $C_2F_4$ | 2052 | 85 |
| $I_2$ | 2067 | 100 |
| $Cl_2$ | 2075 | 108 |

* 使用氘是由于 Ir—H 的拉伸振动同 $\nu(CO)$ 有类似的频率，而引起 CO 拉伸的偶合和 $\nu(CO)$ 移动，这与金属的电子特性无关。

氧化加成反应的发生并不局限于过渡金属，可能我们最熟悉的氧化加成反应要数 Grignard 试剂(式 6.4)的生成了。任何具有两单位氧化态潜力的元素都可以发生氧化加成反应。式 6.5 则是 P(III)的氧化加成反应。



$$Me—Br + Mg \longrightarrow Me—Mg—Br \qquad (6.4)$$



$$Cl—Cl + PCl_3 \longrightarrow PCl_5 \qquad (6.5)$$

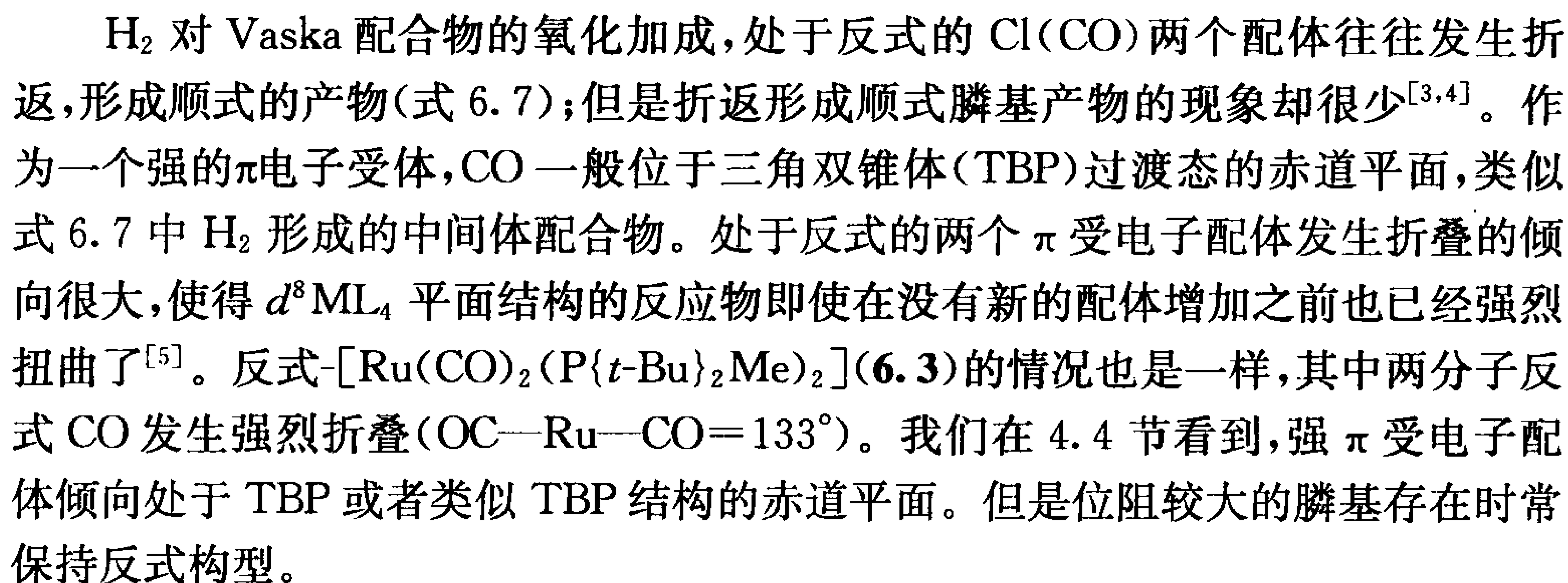
过渡金属的氧化加成反应的特性是它可以与很广泛的 A—B 类试剂发生反应，包括通常情况下反应活性很差的硅烷、$H_2$ 甚至是烷基。

氧化加成有很多种不同的机理，下面我们将逐一讨论。

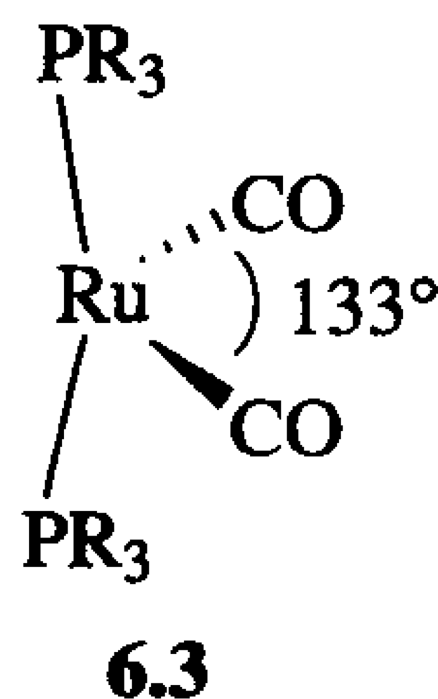
## 6.1　协同加成

协同机理，也就是经历一个三中心协同取代反应过程，新引入的配体如 $H_2$ 首先与金属作用形成 $\sigma$ 配合物，然后由于金属向 H—H 键的 $\sigma^*$ 轨道通过强电子反馈作用导致 H—H 键的断裂。非极性试剂如 $H_2$，或者含有 C—H 键或是 Si—H 键的化合物倾向于经历这样的中间体来发生反应(**6.1**；A=H；B=H，C 或是 Si)。

在式 6.6 中步骤 a 的协同阶段形成一个 $\sigma$ 配合物，有些时候这个 $\sigma$ 配合物很稳定，所以反应就停止在这一步。步骤 b 是反应的氧化部分，金属的电子形式上转移到 A—B 键的 $\sigma^*$ 轨道上去。研究最透彻的是 $H_2$ 加成到 16e 的平面四边形 $d^8$ 结构，如 $IrCl(CO)(PPh_3)_2$，即 Vaska 配合物[3]，生成 18e $d^6$ 八面体结构的金属二氢化物(式 6.6)。一般情况下，Ir(I)配合物的两个反式位的配体会折叠回来形成顺式二氢化合物异构体，但是接下来重排往往也会发生。反过来，在还原消除反应中，如从金属二氢化合物上失去 $H_2$，发生消除的两个配体通常必须是处于顺式关系的。




$H_2$ 对 Vaska 配合物的氧化加成，处于反式的 Cl(CO)两个配体往往发生折返，形成顺式的产物(式 6.7)；但是折返形成顺式膦基产物的现象却很少[3,4]。作为一个强的π电子受体，CO 一般位于三角双锥体(TBP)过渡态的赤道平面，类似式 6.7 中 $H_2$ 形成的中间体配合物。处于反式的两个 π 受电子配体发生折叠的倾向很大，使得 $d^8ML_4$ 平面结构的反应物即使在没有新的配体增加之前也已经强烈扭曲了[5]。反式-$[Ru(CO)_2(P\{t\text{-}Bu\}_2Me)_2]$(**6.3**)的情况也是一样，其中两分子反式 CO 发生强烈折叠(OC—Ru—CO=133°)。我们在 4.4 节看到，强 π 受电子配体倾向处于 TBP 或者类似 TBP 结构的赤道平面。但是位阻较大的膦基存在时常保持反式构型。



**6.3**

发生氧化加成反应要求金属必须存在一个 2e 空轨道，因此对于 18e 型配合物，如 $[Ir(CO)_2L_3]^+$，必须先发生配体解离。

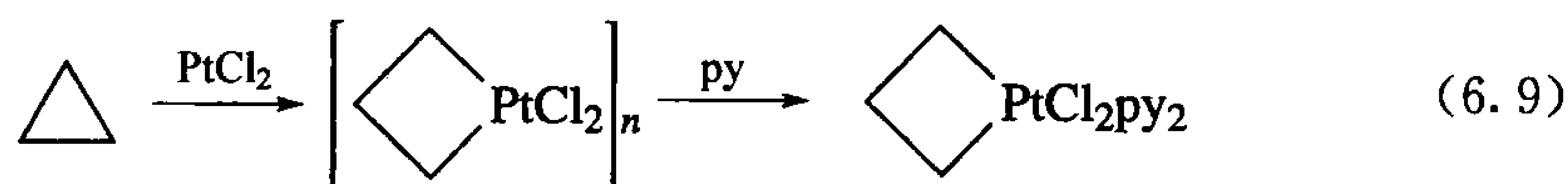
这个反应一般是二级的，而且活化的熵值为负（大约为 $-20$ eu），包含的过渡态与结构 **6.1** 相似。溶剂的极性对反应影响较小，但供电子配体在某种程度上可以促进反应发生。各种碳氢化合物和硅烷中的 C—H 键或 Si—H 键也可以氧化加成到金属上。在不同的 C—H 键中，芳基 C—H 键因其加成产物芳基-氢加合物具有高的热稳定性，从而更易于发生氧化加成反应。

抓氢化合物，即 C—H 键合的 $\sigma$ 配合物可以被看成是氧化加成途径中的绊脚石。通过对一系列此类 $\sigma$ 配合物的研究可以描绘出式 6.8 的反应动力学过程[6]。这是一个研究反应轨迹的常见策略[7]。C—H 键的 H 原子端指向并接近金属，然后 C—H 键围绕 H 旋转使得 C—H 键从侧面接近金属，随后 C—H 键发生断裂[6]。加成反应中碳的立体化学保持，且与机理的预测一样。



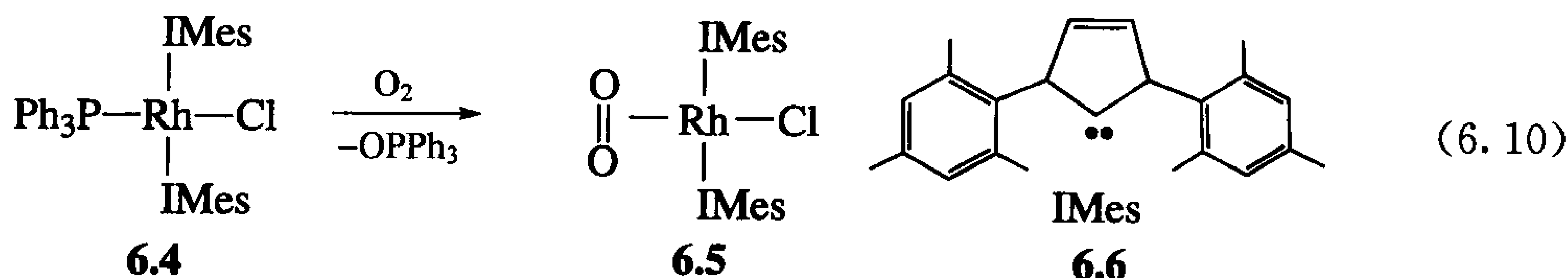
$$\text{C—H} + \text{M} \longrightarrow \text{C—M—H} \quad (6.8)$$

C—C 键一般不发生氧化加成[8]，但是原来有一个如式 6.9 中的例子，环丙烷与 Pt(Ⅱ)反应生成 Pt(Ⅳ)金属环丁烷，显示这个反应如何受环张力的驱动。




(6.9)

当 $O_2$ 加成到 Vaska 配合物上时，金属把 $O_2$ 还原为 $O_2^{2-}$，过氧阴离子与 Ir(Ⅲ)配位得到 $[O_2IrCl(CO)L_2]$。在该物种中 O—O 键键长往往为 1.4～1.5 Å 的单键，此时金属仍然可以看成六配位 18e 的 Ir(Ⅲ)。但这不是 $O_2$ 配位的唯一方式。在式 6.10 中，$O_2$ 氧化取代 **6.4** 中的一分子 $PPh_3$ 配体，然后与生成的碎片 $RhXL_2$ 反应得到抗磁性配合物 **6.5**，**6.5** 被认为是 Ru(I)与单线态 O=O 的配合物，O—O 键键长为 1.27Å，与 Chatt-Dewar 键合形成的自由配体(1.215Å)相符合。IMes(**6.6**)是位阻较大的氮杂环卡宾(NHC)配体，式 6.10 表明氮杂环卡宾比 $PPh_3$ 对氧化反应更稳定[9]。



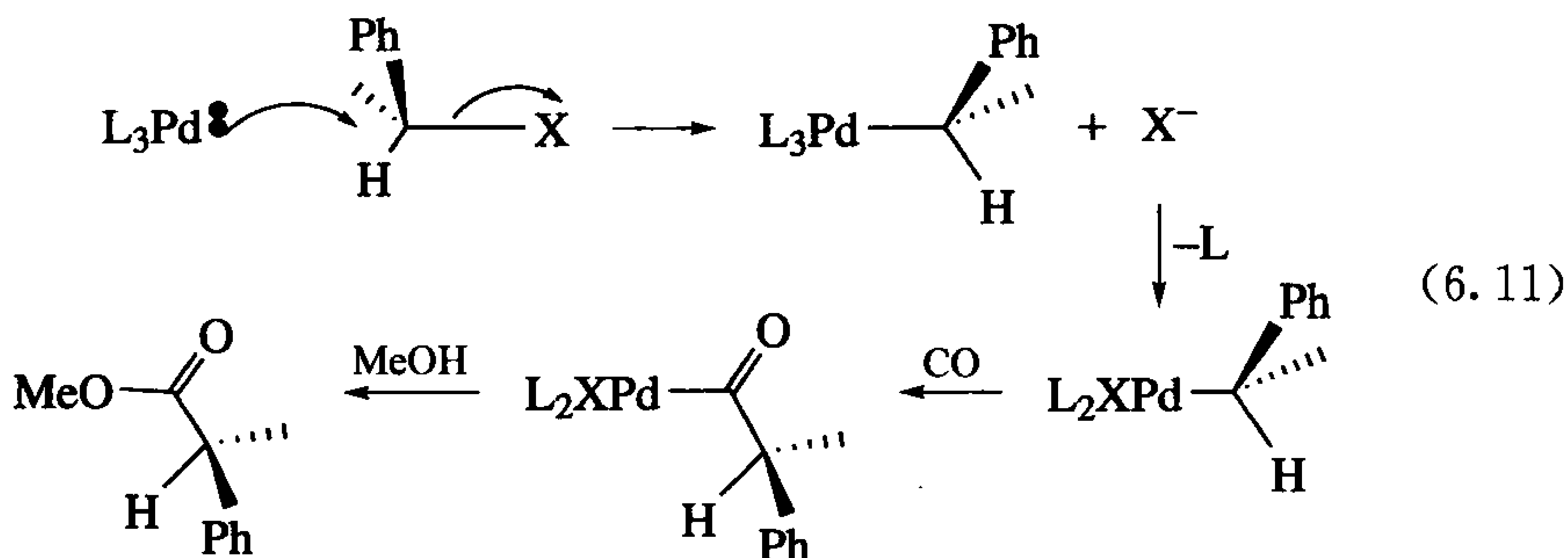

(6.10)

芳基卤化合物也可以经过协同机理进行反应。例如，$[Pd(P\{Ar\}_3)_2]$与 Ar′Br 的反应(Ar=*o*-tolyl；Ar′=*t*-$BuC_6H_4$)。需要先失去 $PAr_3$ 得到 1-配位中间体 $Pd(PAr_3)$，然后它再和芳基卤化物发生反应生成最终产物 $[(PAr_3)(Ar')Pd(\mu\text{-}Br)]_2$[10]。

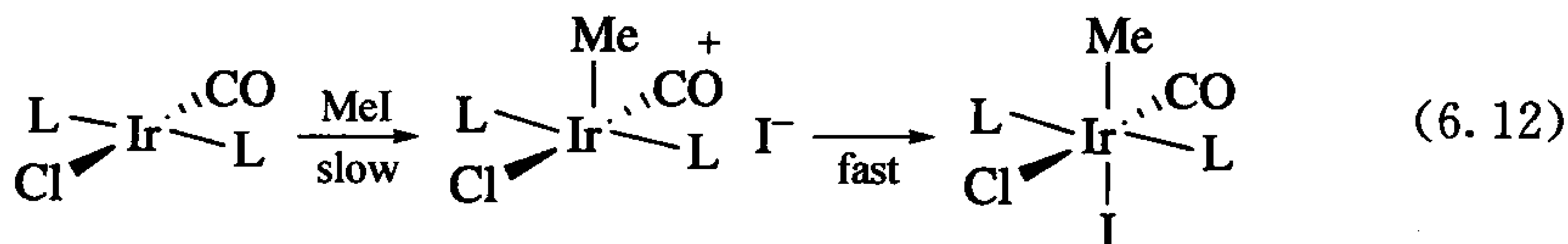
## 6.2 $S_N2$ 反应

在所有的氧化加成反应过程中，亲核性金属的一对电子用来破坏试剂中的A—B键。当反应以 $S_N2$ 过程进行时(式 6.11)，采用极性底物 AB 如烷基卤化物，$L_nM$ 结构中金属电子对直接进攻 A—B 的 $\sigma^*$ 轨道，通过对电负性最小的原子($\sigma^*$ 是最大的，与图 4.3 相比)直线进攻，形式上得到离子型碎片 $L_nM^{2+}$、$A^-$ 和 $B^-$。

$S_N2$ 机理常见于甲基、烯丙基、酰基和苯甲基卤化物对类似于 Vaska 配合物物种的加成。正如协同机理一样，$S_N2$ 反应是二级反应，但极性溶剂能促进该反应，活化熵值为负($\Delta S^{\ddagger}$+ 为−40 至−50 eu)。这与 $S_N2$ 有机反应中的级别和极性过渡态相吻合。式 6.11 可以看出氧化加成产物中碳原子的立体化学是由羰基化反应生成金属酰基化合物，然后发生去甲醇化作用得到酯的过程决定的。两个反应过程中，碳构型都保持不变，酯的构型可以通过测定旋光度清楚地进行归属。R 和 X 基团在产物中可以是顺式的也可以是反式的，与在第一步形成的离子对重组所预期的一样。式 6.12 是产物为反式构型的一个例子。这是因为高反位效应的 Me 倾向于和 16e 四方锥中间体的空轨道保持反式构型，这是 4.3 节解离取代的延续。




(6.11)




(6.12)

式 6.12 中的两步反应，第一步氧化态增加了 2，但电子数目并没有发生变化($Me^+$ 是 0 e 试剂)；第二步电子数增加了 2 而氧化态却不再变化($I^-$ 是 2e 试剂)。只有两步结合起来才是完整的氧化加成反应。对于 18e 配合物，第一步反应不需要首先离去一分子配体反应也能发生。只有第二步才需要 2e 空轨道。在某些情况下，第一步反应的产物能够稳定，因此不再离去一分子配体来接受卤负离子。这种情况有时也被含糊地称为氧化加成，但最好还是把它当作对金属的亲电进攻，例如

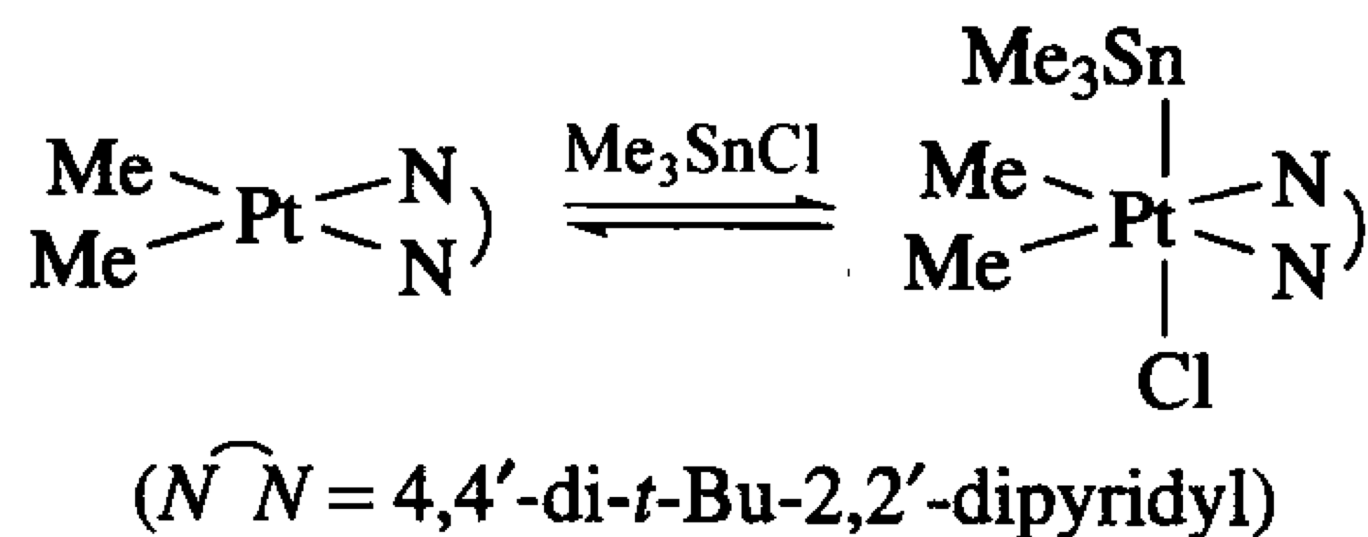


$$CpIr(CO)L + MeI \longrightarrow [CpIr(CO)LMe]I \tag{6.13}$$

金属的亲核性越强，发生 $S_N2$ 反应的活性也越高。以一些 Ni(0)配合物的反应活性为例：$Ni(PR_3)_4 > Ni(PAr_3)_4 > Ni(PR_3)_2(alkene) > Ni(PAr_3)_2(alkene) > Ni(cod)_2$（R=烷基；Ar=芳基）。碳原子上的位阻会减慢反应，因此我们可以发现试剂的反应活性为 MeI >EtI >*i*-PrI。如果碳原子上有易离去基团会促进此反应，根据这个反应机理，下列化合物的反应活性顺序为 $ROSO_2(C_6H_4Me)$ >RI >RBr >RCl。

卤离子可以增加金属的亲核性，因此对 $S_N2$ 氧化加成起到了强有力的催化作用。例如，碘离子在 MeI 氧化加成到 $RhI(CO)(PPh_3)_2$ 生成 $Rh(Me)I_2(CO)(PPh_3)_2$ 中就起到了催化作用。碘离子首先取代金属中心的 $PPh_3$，得到可以与 MeI 快速反应的中间体$[RhI_2(CO)(PPh_3)]^-$[11]。

$R_3Sn$—X 是容易发生 $S_N2$ 反应的另外一种试剂(X=Cl，Br，I)，会形成下列加成/消除的可逆反应平衡[12]：



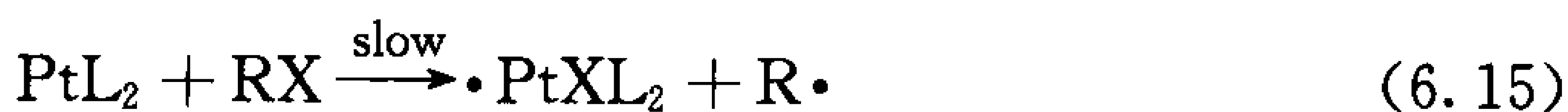

## 6.3　自由基机理

人们不太希望氧化加成反应以自由基机理[13]进行，因为它们更难被控制。底物和配合物结构的微小变化，以及试剂或溶剂中出现的少量杂质，都可能改变反应速率，甚至可能改变反应机理。它们也可以通过光引发。

自由基过程有两种亚反应类型：非链反应和链反应。一些烷基卤代烷 RX 与 $Pt(PPh_3)_4$(R=Me, Et；X=I；R=$PhCH_2$；X=Br)的加成反应就是按照非链反应机理进行的。



$$PtL_3 \xrightarrow{\text{fast}} PtL_2 \tag{6.14}$$



$$PtL_2 + RX \xrightarrow{\text{slow}} \cdot PtXL_2 + R\cdot \tag{6.15}$$



$$\cdot PtXL_2 + R\cdot \xrightarrow{\text{fast}} RPtXL_2 \tag{6.16}$$

RX 通过 X 上的孤对电子与 $Pt(PPh_3)_3$ 配位，M 向 RX 键的 $\sigma^*$ 轨道转移 1e 得到 $PtXL_2$ 和 R• 自由基。这就产生了式 6.15 中的一对自由基，在其中任一自由基逃离溶剂笼之前就相互发生快速结合得到产物。与 $S_N2$ 反应机理相似，金属的碱

性越强，金属上的电子转移越容易发生，反应就越容易按照自由基机理进行，因此反应活性顺序为 RI ＞RBr ＞RCl。然而，与 $S_N2$ 反应机理不同的是，磺酸酯[如 $MeOSO_2(C_6H_4Me)$]的反应速率却很慢。因为烷基自由基 R 越稳定，越容易形成时，自由基反应的速率越快。因此 R 基团的反应活性顺序为 3°＞2°＞1°＞Me。在 $NiL_3$ 与芳基卤 ArX 的反应中，第一步形成 Ni(I) 配合物 $NiXL_3$，该配合物足够稳定，能够存在并被观察到，而 Ar· 自由基从溶剂中获取氢原子变成 ArH。甚至有些有机试剂形成的自由基 R· 足够稳定，可以以反应产物的形式存在，如某些醌类与 $NiL_3$ 的反应。

自由基机理的第二亚反应类型是链型自由基反应。EtBr 或 $PhCH_2Br$ 与 $PMe_3$ 配位的系列 Vaska 配合物的反应就是这类反应。如果式 6.14 和式 6.15 中产生的自由基可以逃离溶剂笼而没有重新结合，便可以发生链反应。否则，就可能需要一些自由基引发剂 Q·（如微量空气）来促使链反应继续进行（将式 6.17 中的 R· 替换成 Q·）。这就是反应诱导期（反应加速前的滞留期）。无论何种情况，含有金属中心的自由基从卤化物攫取 X·（式 6.18），留下链传递基 R·。链过程由式 6.17 和式 6.18 组成，而链终止反应式 6.19 限制了每个自由基 R· 可循环的次数。由于 RR′R″C· 是平面结构，因此烷基化合物 α 位碳的立体化学不会保持。



$$R\cdot + Ir^{I}Cl(CO)L_2 \longrightarrow RIr^{II}\cdot Cl(CO)L_2 \qquad (6.17)$$

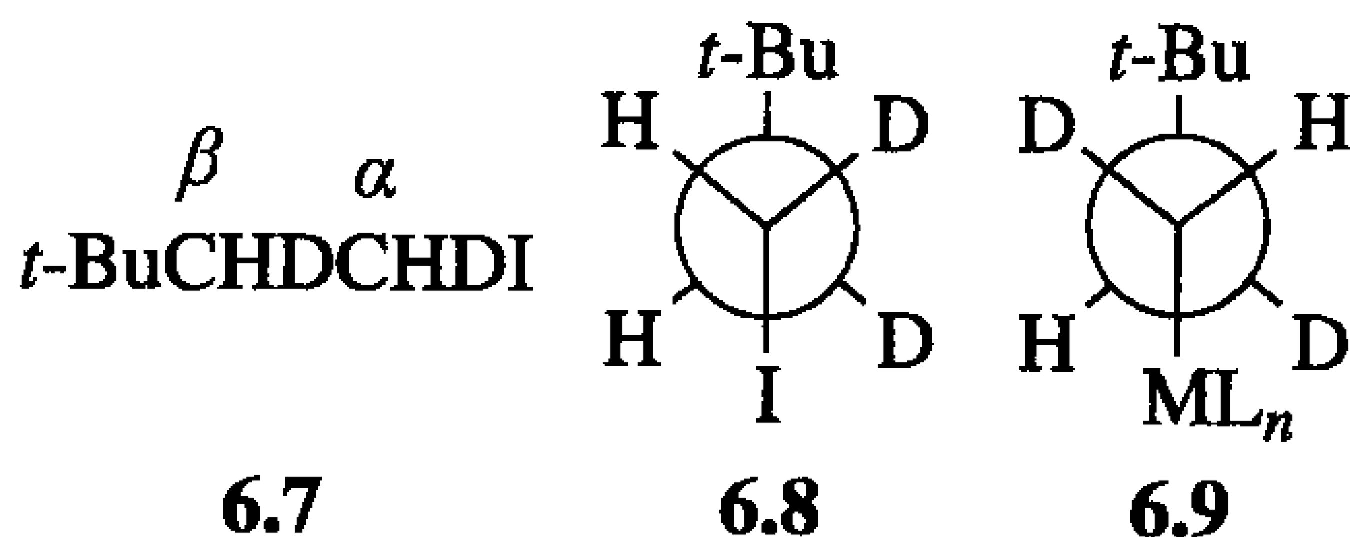


$$RIr^{II}\cdot Cl(CO)L_2 + RX \longrightarrow RXIr^{III}Cl(CO)L_2 + R\cdot \qquad (6.18)$$

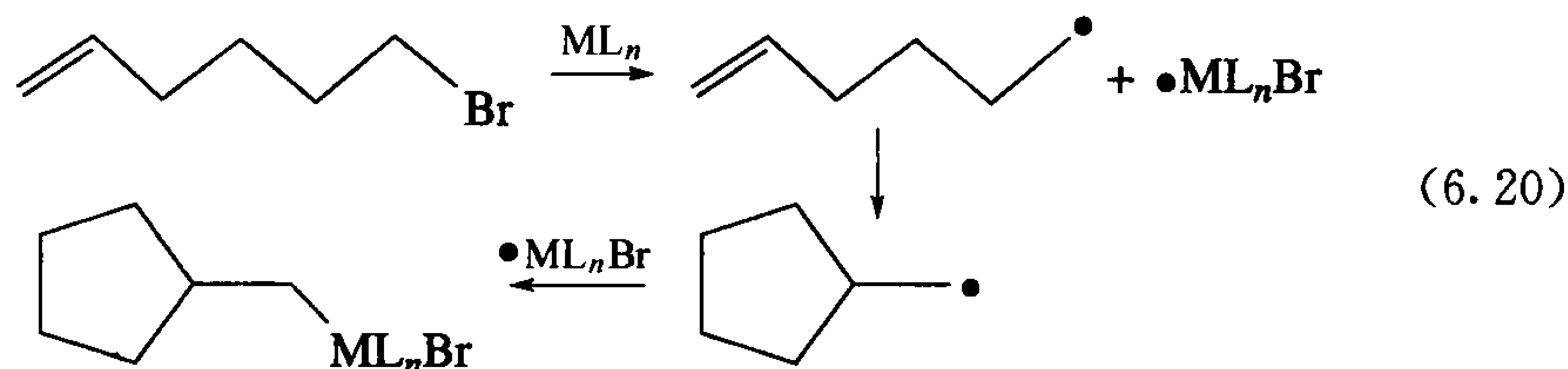


$$2R\cdot \longrightarrow R^2 \qquad (6.19)$$

某些底物对确定氧化加成或其他一些反应过程中 α 碳立体化学所发生的变化尤其有用。例如，化合物 **6.7** α 碳立体化学在反应中所发生的变化就可以用一个 α 碳和 β 碳的相对立体化学已经确定的异构体来确定。这样做的优点是我们不需要解决任何的问题，化合物 **6.8** 有两个对映异构体，假设反应不会改变 β 碳的立体化学，因此我们可以观测 α 碳与 β 碳的相对立体构型。这一点通过[1]H NMR 可以很容易获得。取代的乙烷化合物中位阻大的 *t*-Bu 与 $ML_n$ 或者 *t*-Bu 与 X 彼此处于反式位置。这也使得 α、β 质子是旁式还是反式取决于 α 碳的构型是保持还是反转了。如开普勒结构式，我们可以从 $^3J(H,H')$ 来得出 HCCH′ 的二面角的信息，这两种情况下得到产物的偶合常数差别会很大，由此可以判断产物的立体构型。如 **6.9**，因为有相对大的 $J$ 值，所以应该是 $S_N2$ 反应的产物。



另外一些能有效检验自由基的实验是根据有些自由基会很快地发生重排(自由基钟,式6.20)。如果己烯基溴生成环戊甲基金属配合物,那么反应很有可能是通过自由基中间体进行;此外,环丙甲基自由基($C_3H_5CH_2\cdot$)通过开环重排反应生成$CH_2=CHCH_2CH_2\cdot$。另外一些常见的自由基反应包括从含氯溶剂里攫取Cl·生成RCl,或发生二聚反应生成R—R。有一种核磁方法称为化学诱导动态核极化(CIDNP)[14],可被用于研究某些自由基反应。此方法基于这样一个原理,自由基重组形成的化合物具有不同寻常的$\alpha$、$\beta$旋转分布,这意味着如果条件正确,如果$\alpha$旋转过量,$^1$H NMR谱图中将出现大的正峰;如果$\beta$旋转过量的话,就会形成负峰。由于自由基作用是多变而且很难预测的,因此很难判断一个反应在多大程度上是按照自由基路线进行的。




(6.20)

双核金属配合物的氧化加成反应,因为金属发生1e的改变,不是2e,因此常按自由基机理进行。其中最著名的例子如式6.21所示。



$$2[Co^{II}(CN)_5]^{3-} + RX \longrightarrow [RCo^{III}(CN)_5]^{3-} + [XCo^{III}(CN)_5]^{3-} \quad (6.21)$$

此反应的决速步骤是奇数电子结构$d^7$Co(Ⅱ)(式6.22)从RX上净攫取一个卤原子;生成的R·自由基再与第二个Co(Ⅱ)金属中心结合:



$$\cdot[Co(CN)_5]^{3-} + RX \xrightarrow{slow} [XCo(CN)_5]^{3-} + R\cdot \quad (6.22)$$

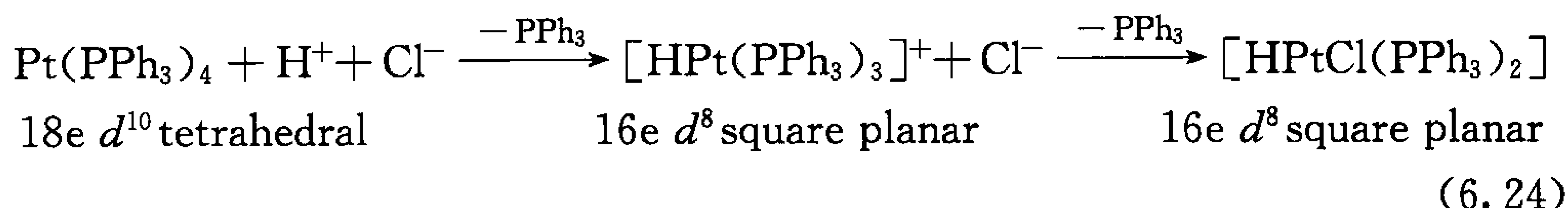


$$R\cdot + \cdot[Co(CN)_5]^{3-} \xrightarrow{fast} [RCo(CN)_5]^{3-} \quad (6.23)$$

在自由基反应中,使用那些不会和R·自由基发生快速反应的溶剂是很重要的。烷烃、$C_6H_6$、$OH_3COOH$、$CH_3CN$和水是理想的溶剂。

## 6.4　离子机理

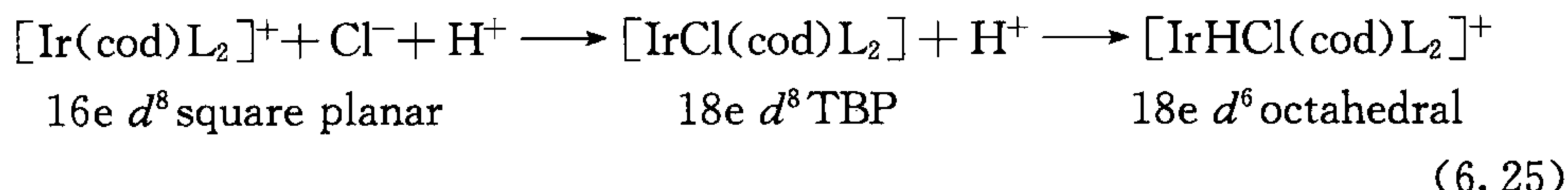
卤化氢在溶剂中大部分是解离的,阴离子和质子趋向于分步加到金属上。已知有两种反应途径。较普遍的反应途径是,金属配合物碱性足够强可以发生质子化,然后阴离子再加成上去形成最终产物。另外一种途径相对少见,卤负离子先进攻金属配合物,然后中间体再发生质子化形成产物。低氧化态金属或含有碱性配体有利于第一种途径;而金属配合物显示正价态或者是含有电子受体型配体有利于第二种途径。极性溶剂对两种途径都有利。具体例子见式6.24和式6.25:



$$Pt(PPh_3)_4 + H^+ + Cl^- \xrightarrow{-PPh_3} [HPt(PPh_3)_3]^+ + Cl^- \xrightarrow{-PPh_3} [HPtCl(PPh_3)_2]$$

18e $d^{10}$ tetrahedral　16e $d^8$ square planar　16e $d^8$ square planar

(6.24)



$$[Ir(cod)L_2]^+ + Cl^- + H^+ \longrightarrow [IrCl(cod)L_2] + H^+ \longrightarrow [IrHCl(cod)L_2]^+$$

16e $d^8$ square planar　18e $d^8$ TBP　18e $d^6$ octahedral

(6.25)

第一种途径的反应速率遵循式 6.26，表明质子化是较慢的一步。这一步可以采用阴离子是非配位型的酸。$HBF_4$ 和 $HPF_6$ 的阴离子亲核性不够强，不能发生第二步反应，因此中间体可被分离出来。

$$\text{Rate} = k[\text{complex}][H^+] \tag{6.26}$$

第二种途径(式 6.25)的反应速率遵循式 6.27，表明 $Cl^-$ 的加成是较慢的一步。这一步可以只单独用 LiCl 来进行，但当只用 $HBF_4$ 时没有反应发生，这是因为阳离子铱配合物的碱性不强不能进行质子化，而且 $BF_4^-$ 也是非配位型配体。

$$\text{Rate} = k[\text{complex}][Cl^-] \tag{6.27}$$

其他酸或 Lewis 酸，在溶剂中发生不同程度的离子化，如 $RCO_2H$ 和 $HgCl_2$(式 6.28 和式 6.29)，也可能通过相同的反应机理而很好地进行反应，但目前还没有被详细研究过。

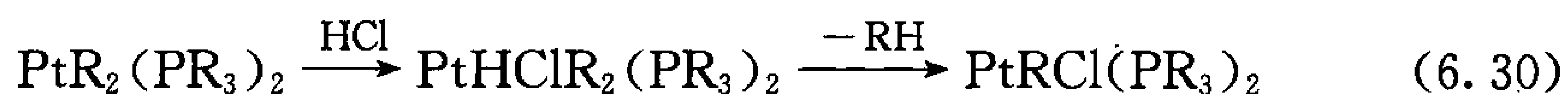


$$IrCl(CO)L_2 \xrightarrow{RCO_2H} IrH(\kappa^1\text{-}OCOR)Cl(CO)L_2 \tag{6.28}$$



$$IrCl(CO)L_2 \xrightarrow{HgCl_2} Ir(HgCl)Cl_2(CO)L_2 \tag{6.29}$$

在第 3 章中我们可以看到，金属烷基化合物 $L_nM(R)$ 常被酸破坏得到烷烃。某些情况下，反应机理似乎更像是金属的简单质子化得到 $L_nM(R)H^+$，或者 M—R键的质子化生成 $\sigma$ 配合物 $L_nM(H—R)^+$。另外一些情况下(如式 6.30)则取决于反应速率，而有时甚至还取决于产物以及对抗离子；而此时，似乎更有可能是氧化加成-还原消除机理。



$$PtR_2(PR_3)_2 \xrightarrow{HCl} PtHClR_2(PR_3)_2 \xrightarrow{-RH} PtRCl(PR_3)_2 \tag{6.30}$$

表 6.3 概括了 6.1～6.4 节中的信息。

**表 6.3　氧化加成：一个反应多种机理**

| 机理类型 | 金属种类，M | 取代基类型，A—B | 构型[a] | Change in Os, Electron Count | 备注 |
|---|---|---|---|---|---|
| 协同机理 | $d^8$，$ML_4$ | $H_2$，$R_3Si—H$，$R_3C—H$ | 构型不变 | +2，+2 | A 和 B 在产物中是顺式的 |
| 亲核机理[b] | $d^8$，$ML_4$；$d^{10}$，$ML_4$ | R—Hal，RCOCl | 构型反转[c] | +2，+2 | A 和 B 在 $d^6$ 的产物中通常是反转的 |

续表

| 机理类型 | 金属种类，M | 取代基类型，A—B | 构型[a] | Change in Os, Electron Count | 备注 |
|---|---|---|---|---|---|
| 自由基机理 | First row *d* block | RHal | 外消旋 | +2，+2 | 可以是链反应 |
| Binuclear | First row *d* block or $L_nM—ML_n$ | R—Hal，$Hal_2$ | 外消旋 | +1[d]，+1[d] | 可能产生自由基中间体 |
| 离子机理 | Any M[e] | H—Hal | | +2，+2 | 极性溶剂有助该反应 |

*a*. Hal 指卤素。

*b*. 这一类型可能有多种机理(如 $S_N2$，$S_N2'$，$S_NAr$ 等)。

*c*. 这里应用 $S_N2$ 机理(如 RHal)。

*d*. 来自 $L_nM$ 碎片的金属价态。

*e*. 氧化态增加 2 个单位。

## 6.5　还 原 消 除

还原消除是氧化加成的逆反应，常发生在氧化态较高的金属配合物上，因为在反应过程中金属的氧化态要降低 2 个单位。中间氧化态能特别有效地发生还原消除反应。例如，$d^8$ 金属的 Ni(Ⅱ)、Pd(Ⅱ)和 Au(Ⅲ)；$d^6$ 金属的 Pt(Ⅳ)、Pd(Ⅳ)、Ir(Ⅲ)和 Rh(Ⅲ)。光氧化反应可以促进还原消除反应。光致突变反应由二氢化合物得到 $H_2$ 是最好的例子(12.4 节)。配体的咬角也能影响此反应[15]。

一些基团比另外一些基团更容易发生还原消除，如式 6.31～6.35，因为热力学原因通常向右进行。包含 H 的反应如式 6.31 和式 6.33 进行得特别快，这可能是因为反应过程中形成相对稳定的 $\sigma$ 配合物 $L_nM(H—X)$，从而降低了过渡态能量造成的。这些配合物往往需要至少消除一个 H 才能稳定。



$$L_nMRH \longrightarrow L_nM + R—H \tag{6.31}$$



$$L_nMR_2 \longrightarrow L_nM + R—R \tag{6.32}$$



$$L_nMH(COR) \longrightarrow L_nM + RCHO \tag{6.33}$$

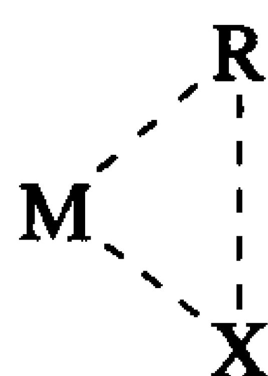


$$L_nMR(COR) \longrightarrow L_nM + R_2CO \tag{6.34}$$



$$L_nMR(SiR_3) \longrightarrow L_nM + R—SiR_3 \tag{6.35}$$

在催化反应中(第 9 章)，还原消除常是催化循环的最后一步，而生成的 $L_nM$ 必须可以存活足够长的时间与有机反应的底物发生反应，重新进入催化循环。式 6.31～6.35 所示的还原消除类似于协同氧化加成反应，它们被认为是经历了一个非极性，非自由基的三中心过渡态，如 **6.10**。碳原子构型保持不变是这类反应的一个明显特征。




既然氧化加成反应有几种反应机理(6.4 节)，根据微观可逆原则(可逆反应的正反方向具有相同的反应机理)，那么还原消除也应该有相同的几种反应机理。

### 6.5.1 八面体配合物

八面体 $d^6$ 配合物 Pt(Ⅳ)、Pd(Ⅳ)、Ir(Ⅲ)和 Rh(Ⅲ)很容易发生还原消除反应，但常先脱掉一分子配体形成五配位的中间体，该中间体比六配位配合物活性高很多。当配体离解不发生时，即使还原消除反应被认为是非常有利的过程，其速度也会很慢。例如，烷基和氢原子处于顺式的配合物一般难于存在，因为还原消除得到烷烃(式 6.31)在热力学上是非常容易发生的。这种类型的稳定化合物的一个例子是 *mer*-[$IrH(Me)Cl(PMe_3)_3$]，它在加热到 100℃时，H 和 Me 仍可以保持处于顺式位置。Rh 的类似物(**6.11**)存在着一个更弱的 M—$PMe_3$ 键，即使是在 30℃时也能发生还原消除。就是这个处于反位的 $PMe_3$ 与具有强反位效应的氢配体发生了配体的解离，因为这一位置是同位素标记的 $P(CD_3)_3$。五配位配合物反应活性高是因为相比六配位配合物更容易发生扭曲而达到还原消除所需的过渡态。可能能够形成 Y 型扭曲的三角双棱锥结构，如图 6.1 的 **6.12** 所示(见 4.3 节)。Y 型结构是比较有利的，此时一个 π 电子给体配体，此处是 Cl，位于 Y 的基座上，如 **6.12** 所示。这个结构使得参与还原消除的 R 和 H 基团距离很近。这些基团 R—M—H 典型的键角为 70°，有利于形成还原消除过程过渡态(**6.13**)。还原消除后得到一个 T 型三配位物种。

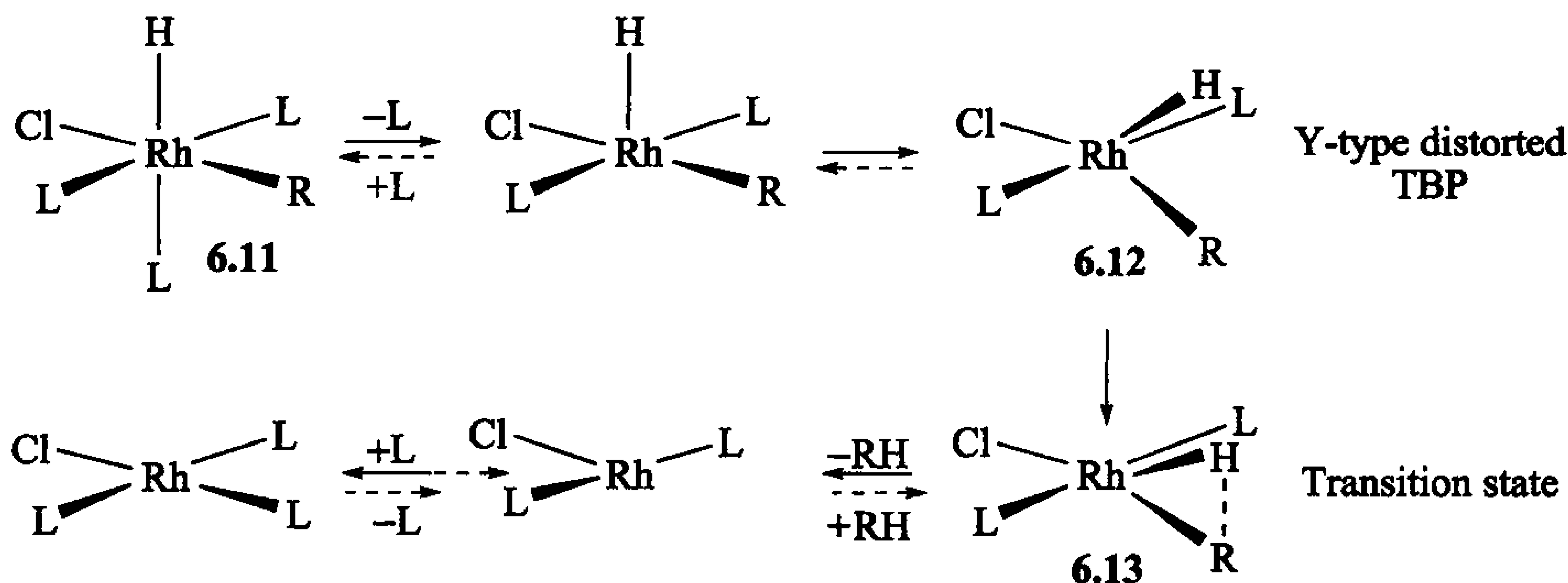



图 6.1　Milstein 八面体 $d^6$ 物种(L=$PMe_3$；R=$CH_2COMe$)还原消除过程的常见机理例证。逆反应过程(虚线箭头)常表示为对平面四边形 $d^8$ 物种的氧化加成(如 R=H)

如果六配位 $d^6$ 化合物是通过 **6.13** 进行的，那么其逆反应，四配位 $d^8$ 化合物的氧化加成反应，被认为也是经过图 6.1 中的 **6.13** 中间体进行的。实际上，Halpern 发现由 $RhCl(PPh_3)_3$ 脱掉一分子 $PPh_3$ 后形成的 $RhCl(PPh_3)_2$ 与氢气发生氧化加成反应的速率至少是四配位配合物反应速率的 $10^4$ 倍。

可逆观点也可应用在烷基卤的还原消除反应，其逆反应氧化加成是一个 $S_N2$ 过程(图 6.2)。碘离子进攻空轨道背面的 Me，即对 Pt 配合物进行亲核取代，而 Pt 配合物是一个很好的离去基团。有时我们甚至可以分离某些活泼的五配位中间体，如果 $I^-$ 浓度很低时也可以发生乙烷的协同还原消除[16]。

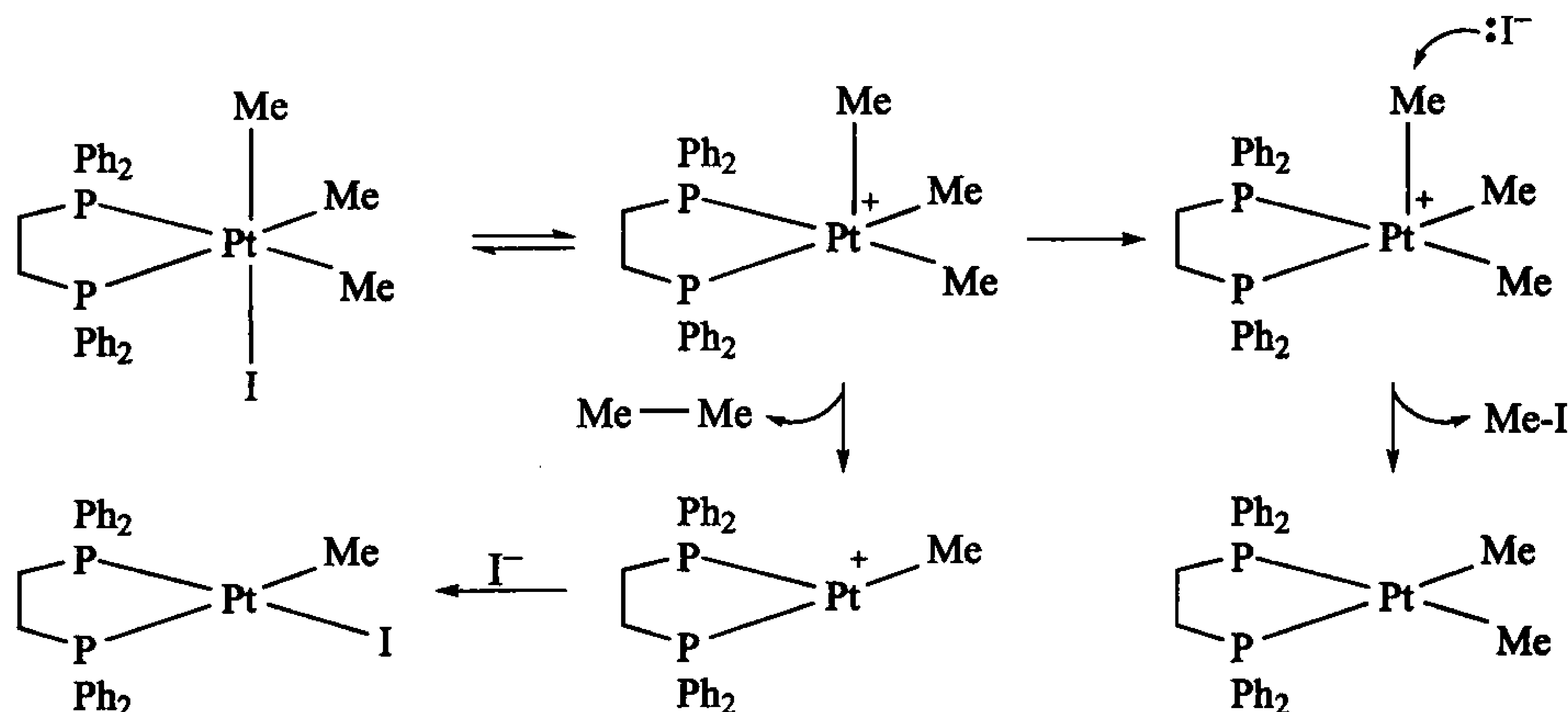



图 6.2　Goldberg 配合物八面体 $d^6$ 物种形成 C—C 和 C—卤键的还原消除机理
逆反应过程表示为 MeI 对平面四边形 $d^8$ 物种的氧化加成

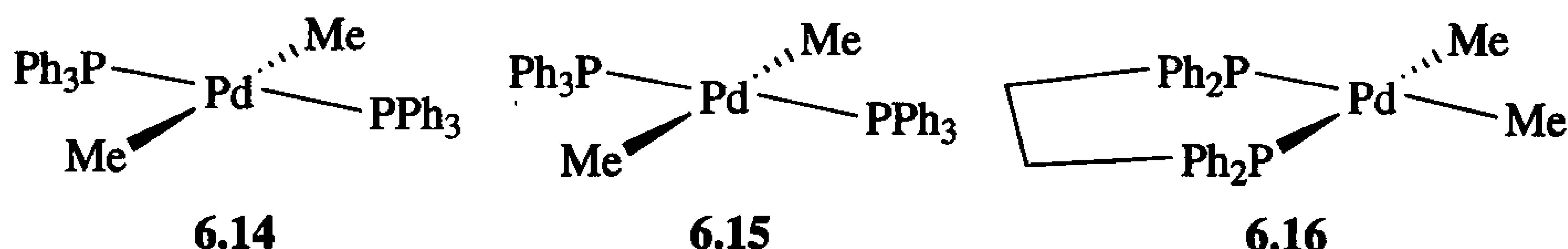
## 6.5.2　其他配合物

平面四边形 $d^8$ 型配合物存在几种还原消除机理：解离型、未解离型以及协同型。有时 $MRXL_2$ 会解离一分子配体，形成的三配位 MRXL 中间体，然后发生还原消除，导致最初形成一配位的 ML 金属片段。一些 $PdR_2L_2$ 和 Au(Ⅲ)配合物常发生这样的反应。而四配位反式 $MRXL_2$ 配合物也能发生还原消除反应，但是只有当参加消除的两个基团从反式异构化成顺式后才会发生。有时第五个配体会结合上来，然后五配位的三角双锥体(TBP)中间体再发生还原消除；Ni(II)有发生过这种情况[17]。Hartwig 研究了 $[PdAr(N(tolyl)_2)(PPh_3)_2]$(**6.14**)还原消除 Ar—$N(tolyl)_2$ 动力学，发现这是一个解离途径与未解离途径相互竞争的过程。Pt(II)的还原消除反应很慢，因为配体很难解离，但是 RX 与 Pt(II)氧化加成后得到Pt(IV)中间体则能够促进还原消除反应。

我们常通过动力学研究来分析机理探索反应的过程；如在 *trans*-$[PdMe_2(PPh_3)_2]$(**6.15**)发生离解型还原消除 Me—Me 的过程中，加入 $PPh_3$ 使得反应速

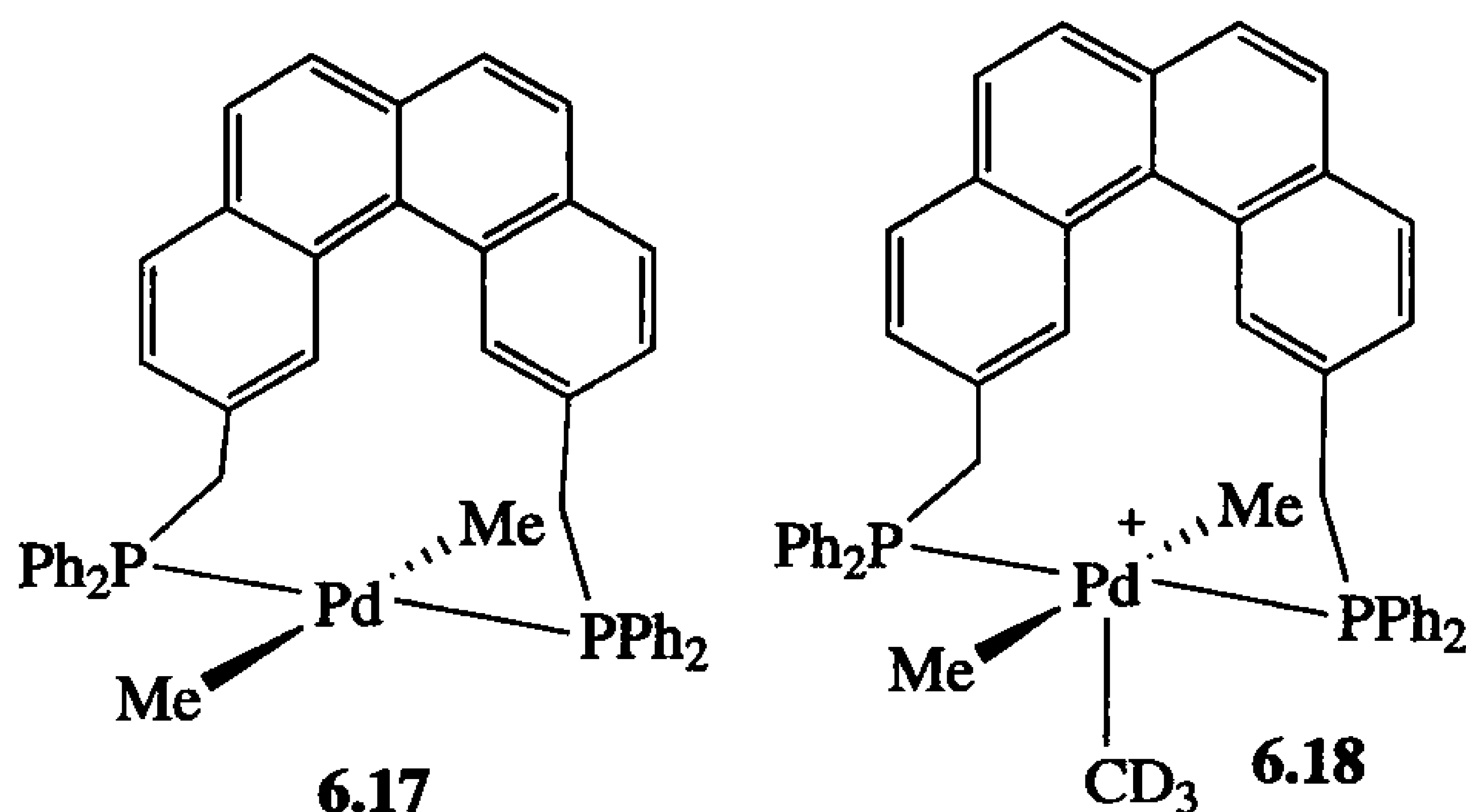
率以负一级方式进行(速率与 1 / [$PPh_3$]成正比),这表明反应过程中发生了 $PPh_3$ 的离解,得到了三配位中间体 $PdR_2L$。速度的减缓还有可能是因为有 $PdR_2L_3$ 的形成,其反应活性比 $PdR_2L_2$ 低,然而通过 NMR 实验并没有发现这种情况发生。

双膦螯合配合物(**6.16**)失去膦配体的速率要比其单齿类似物的速度小很多,其还原消除的速率也要慢 100 倍。反式膦配合物 **6.17** 不能发生乙烷的消除反应,而其相应的顺式衍生物 **6.16** 则很容易发生。因此发生消除反应的两个基团必须处于顺式,反式膦配合物则将它们固定为反式构型。




有关这个问题还有一个非常重要的机理方面的实验,即交叉试验:将 *cis*-$Pd(CH_3)_2L_2$ 和 *trans*-$Pd(CD_3)_2L_2$ 的混合物进行加热。我们发现只有 $C_2H_6$ 和 $C_2D_6$ 的生成,说明此反应是分子内反应;也就是说 R 基团只能和配合物内部的 R 配合消除。这个试验排除了分子间 R 基团的偶联(分子间反应)。因为如果烷基消除是在两个分子间进行的或只有甲基自由基(Me·)产生,那么就应该会有交叉产物 $CH_3CD_3$ 的生成,因为 Me·可以存活足够长的时间通过溶剂从一个分子 Pd 配合物转移到另一分子的 Pd 配合物上。我们经常需要做一些合适的控制实验,例如,即使有 $CH_3CD_3$ 的生成,我们还需要进一步分析交叉发生在反应中,还是 $CH_3$ 和 $CD_3$ 在发生消除反应前就在原料里发生了交换,或者是在分析检测的过程中发生的交换。这可以在反应发生不完全时通过分离原料,看是否有 $Pd(CH_3)(CD_3)L_2$ 的生成来判断。

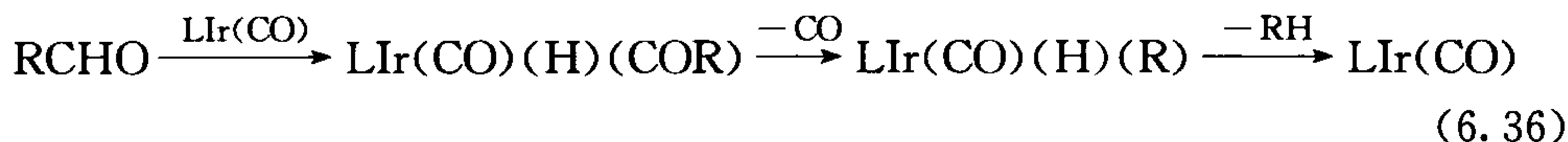
在表 6.1 中可以看到,Pd(Ⅳ)不是一个非常稳定的氧化态,但是在反应中经常以瞬态中间体出现;反式膦配体(**6.17**)与 $CD_3I$ 发生反应得到 $CD_3CH_3$,有可能就经过不稳定的 Pd(Ⅳ)中间体 **6.18**。




含有 β 氢的二烷基化合物在发生还原消除生成 R—H 之前,常会发生 β 氢消

除生成烷基氢化物和烯烃。对于 $PdEt_2(PR_3)_2$，顺式异构体还原消除得到丁烷，但是反式异构体中两个 R 基团的排列不利于还原消除，于是发生 $\beta$ 消除-还原消除生成乙烯和乙烷。

在$[Rh(triphos)CO]BF_4$ 催化醛的去羰化反应中，反应经过 Rh(Ⅲ)八面体中间体还原消除产生一分子烷烃(式 6.36，L＝triphos)；注意它与图 6.1 部分相似之处。



$$RCHO \xrightarrow{LIr(CO)} LIr(CO)(H)(COR) \xrightarrow{-CO} LIr(CO)(H)(R) \xrightarrow{-RH} LIr(CO) \quad (6.36)$$

酰基参与的还原消除比烷基的还原消除更容易，如在式 6.37 中二甲基钴配合物没有发生消除反应生成乙烷，而会与加入的 CO 发生 CO 的迁移插入得到酰基烷基配合物，再消除得到丙酮。使用质子化的 $d_0$结构和氘代 $d_6$ 混合的二烷基钴配合物的交叉反应同样显示此反应为分子内反应：



$$CpCoMe_2L \xrightarrow{CO} CpCo(COMe)MeL \longrightarrow CpCo(CO)L + Me_2CO \quad (6.37)$$

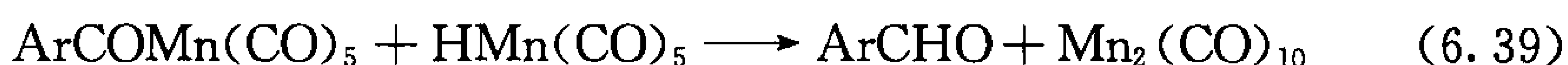
通过还原消除反应生成新的碳-杂原子(O，N，S)键也是可能的[18]。这在有机合成中有非常重要应用(如 9.6 节中的 Buchwald-Hartwig 反应)。

### 6.5.3　双核还原消除反应

前面我们已经知道双核氧化加成反应对那些倾向于只改变 1 个价态而非 2 个价态的金属非常重要，这对还原消除同样适用。



$$2MeCH = CHCu(PBu_3) \xrightarrow{heat} MeCH = CHCH = CHMe \quad (6.38)$$



$$ArCOMn(CO)_5 + HMn(CO)_5 \longrightarrow ArCHO + Mn_2(CO)_{10} \quad (6.39)$$

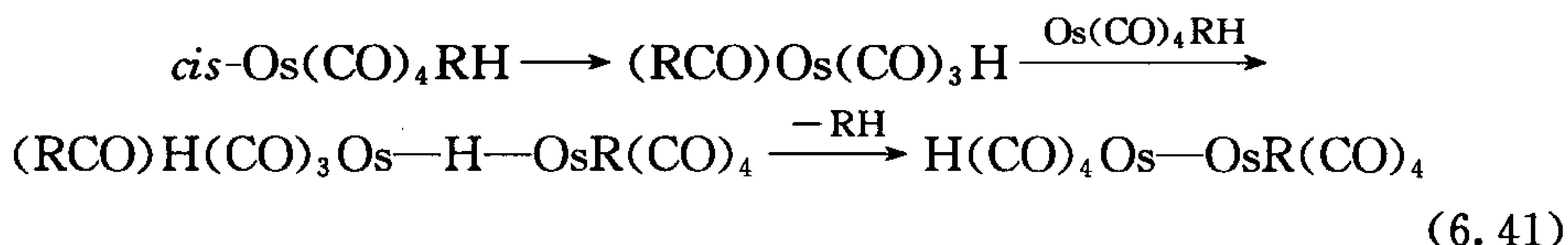
出人意料的是，对于 $Os(CO)_4RH$(R 为 Me 或 Et)，即使可以发生分子内的消除反应，仍会发生双核消除。烷基氢化物常发生快速消除得到烷烃，但是却没有观察到常见的分子内过程(式 6.40)。$Os(CO)_4RH$ 不易失去一分子 CO 生成五配位中间体，因为这会生成非常不稳定的“$Os(CO)_4$”。作为第 8 族元素，Os(0)倾向于五配位几何构型而非四配位几何构型(第 9 族 $d^8$ 型金属倾向于四配位几何构型，第 10 族 $d^8$ 型金属强烈倾向于四配位几何构型)。况且，羰基化合物相对于 16e 更倾向于 18e 构型：



$$cis\text{-}Os(CO)_4RH \not\longrightarrow \text{“}Os(CO)_4\text{”} + R{-}H \quad (6.40)$$

Norton 机理提供了一个消除烷烃的双分子过程，但是这个过程不经历四配位的 Os(0)。其中慢步骤是迁移插入得到配位不饱和 16e 酰基配合物，形成的空轨道由另一烷基氢化物分子中的 Os—H 键填充。反应有交叉产物(例如，$d_0$和 $d_4$ 甲基氢化物可以生产 $d_1$和 $d_3$ 甲烷)，因此酰基上的 R 和金属上的 H 发生消除反应生成一个含有 Os—Os 键的双核配合物。这个机理似乎需要 H 的存在，可能是由于氢

桥很容易形成的缘故。而没有 H 的类似物 *cis*-$Os(CO)_4Me_2$ 在 160℃时缓慢分解，即使此时也不会发生双核型或是任何其他方式的消除反应。



$$cis\text{-}Os(CO)_4RH \longrightarrow (RCO)Os(CO)_3H \xrightarrow{Os(CO)_4RH}$$

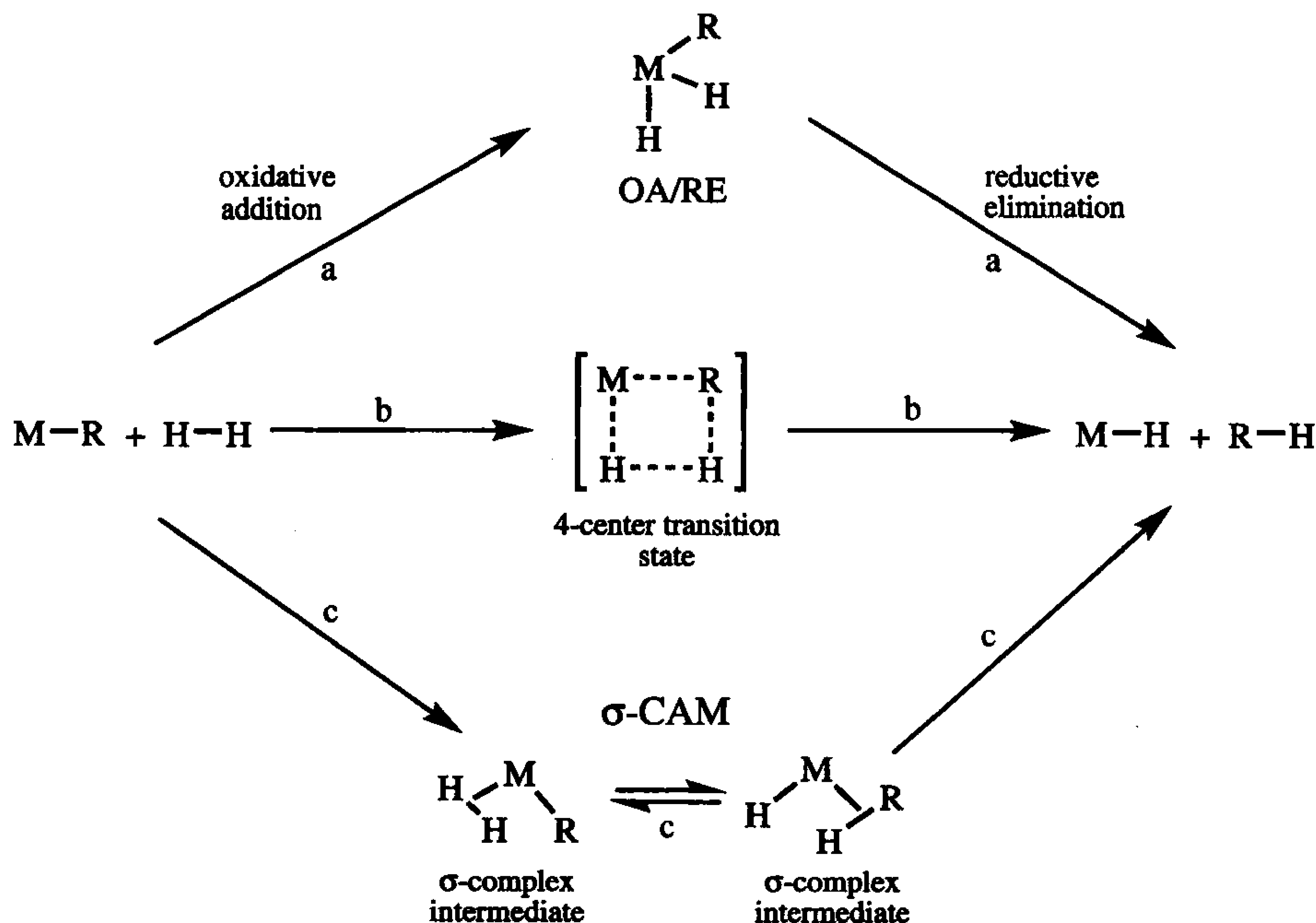
$$(RCO)H(CO)_3Os—H—OsR(CO)_4 \xrightarrow{-RH} H(CO)_4Os—OsR(CO)_4 \quad (6.41)$$

## 6.6　σ 键复分解反应

氧化加成-还原消除反应实际上也可以看成 σ 键复分解反应[19]。特别是 $d^0$ 型前过渡金属配合物如 $Cp_2ZrRCl$ 或 $WMe_6$，因为这些配合物是不能发生氧化加成反应的[氧化加成产物的金属氧化态无疑超过其最大值(见 2.4 节)]。此类配合物和 $H_2$ 反应(式 6.42)，金属不能按式 6.43 中的机理途径 a 发生氧化加成反应。取而代之的是通过途径 b 的协同过程。在 $d^2 \sim d^{10}$ 过渡金属中，都可以发生氧化加成和 σ 配合物的形成。因此，途径 a 可以很好地发生，但是很难区分途径 b 与通过 σ 配合物中间体的途径 c，因为得到的产物都是一样的。对于 Rh(Ⅲ)烷基配合物，理论上途径 a 是可以发生的，但是 Rh(V)是一个反常的氧化态，因此有可能是经过途径 b 或者更有可能通过途径 c 进行。途径 c 被称为 σ 配合物协助复分解反应



$$Cp_2ZrRCl + H_2 \longrightarrow Cp_2ZrHCl + RH \quad (6.42)$$

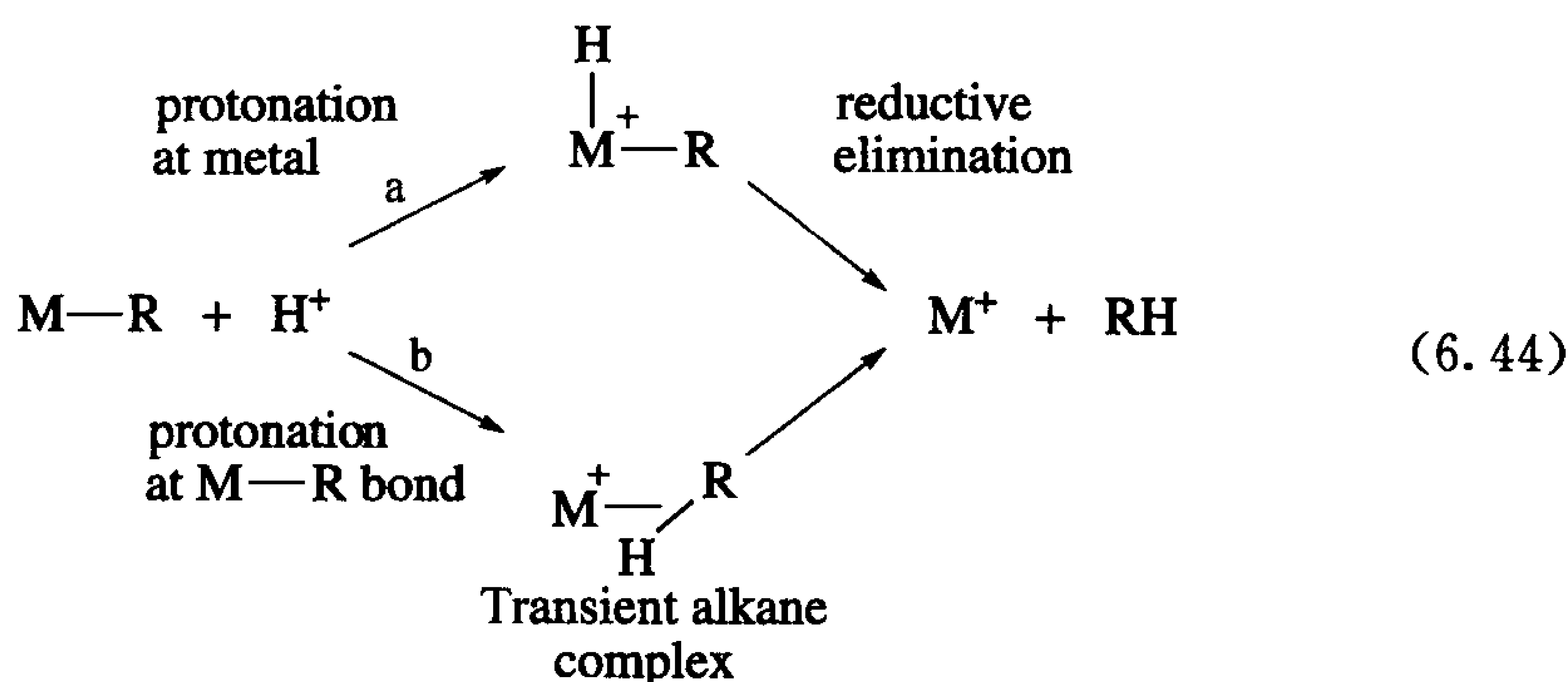



(6.43)

($\sigma$-CAM)。当氧化加成反应很容易发生时，反应通常按照途径 a 进行。当能生成稳定的 $\sigma$ 配合物而不易发生氧化加成反应时则按照途径 c 进行。只有 $d^0$ 构型金属很少有其他电子构型的金属会按照途径 b 进行[20]。$M(H_2)$物种作为一个强质子给体，会促进质子转移到基团 R 的过程。

同样，$d^0$ 金属烷基化物与酸的反应不能先发生金属的质子化，因为 $d^0$ 金属没有 $M(d_\pi)$孤对电子，发生质子化的反而是 M—R 键。

烷基 $\sigma$ 键配合物的形成将消除烷烃。对于后过渡金属，式 6.43 和式 6.44 中的所有途径都可以发生，所以很难说是采取哪种反应过程；一般在没有明确的反对证据时，我们一般认为反应是按途径 a 进行的。

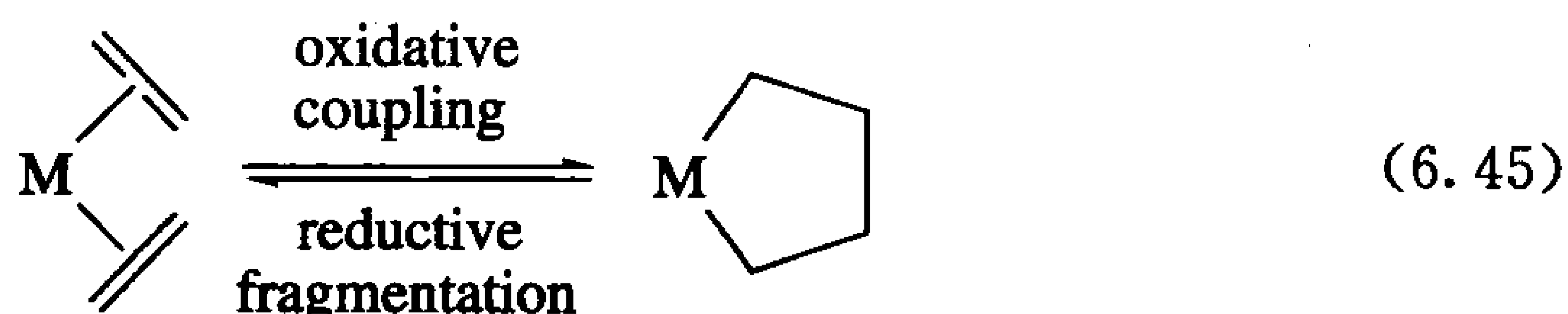


(6.44)

- 还原消除是氧化加成的逆反应，金属的氧化态和配位数目都降低 2。
- $\sigma$ 键复分解反应同先氧化加成后还原消除的结果是一样的；两者很难相互区分。

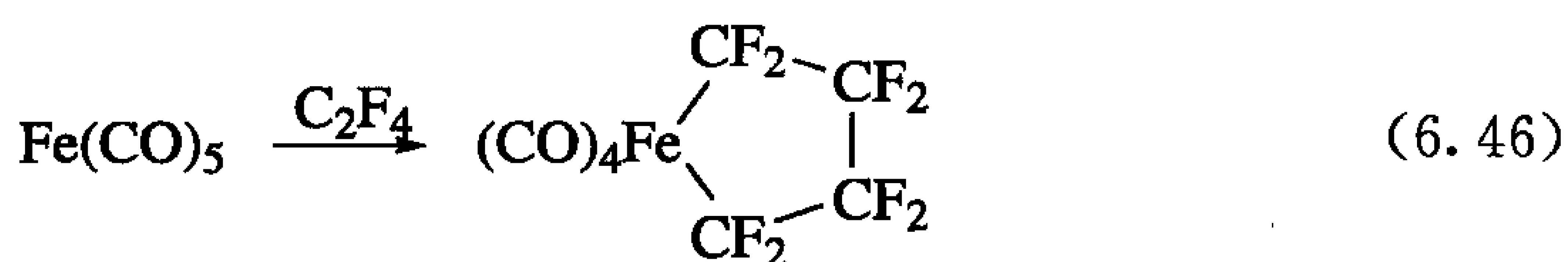
## 6.7　氧化偶联和还原断裂

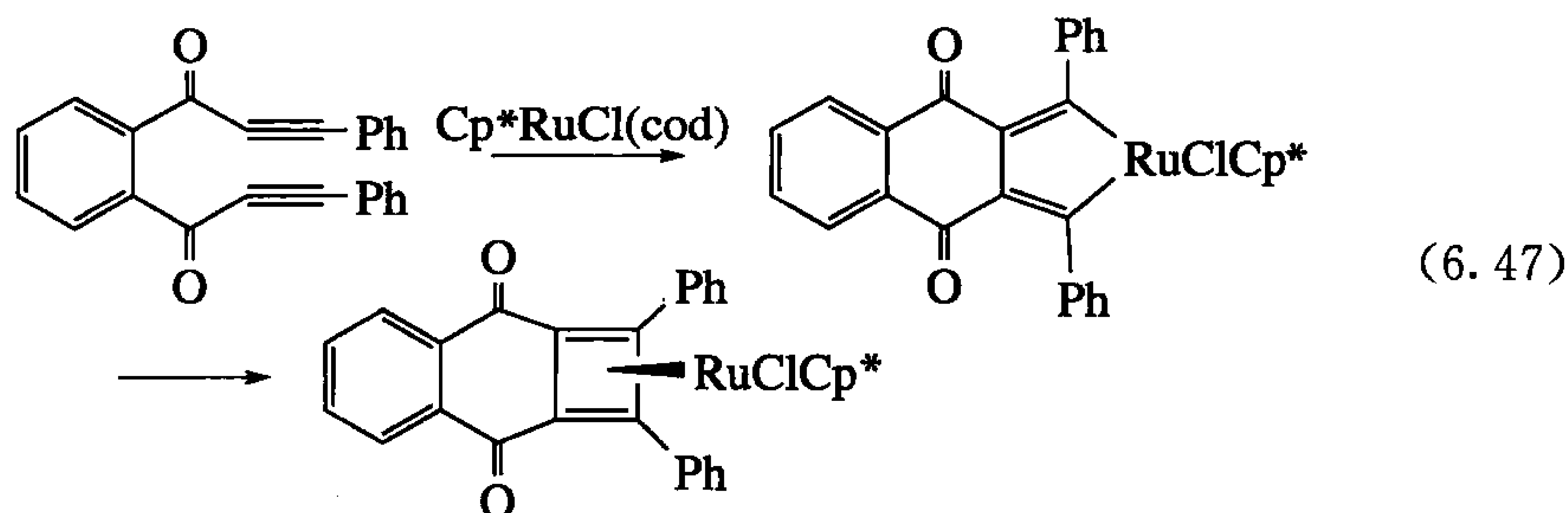
在氧化偶联过程中，如式 6.45，金属诱导两分子烯烃发生偶联反应得到环金属化合物。金属的形式氧化态增加 2 个单位，因此称为氧化。电子数目减少 2，但配位数没有变化。而氧化偶联的逆反应，“还原断裂”，相比之下很少见。它要断裂一个相对不活泼的 C—C 键，重新生成两个不饱和配体。

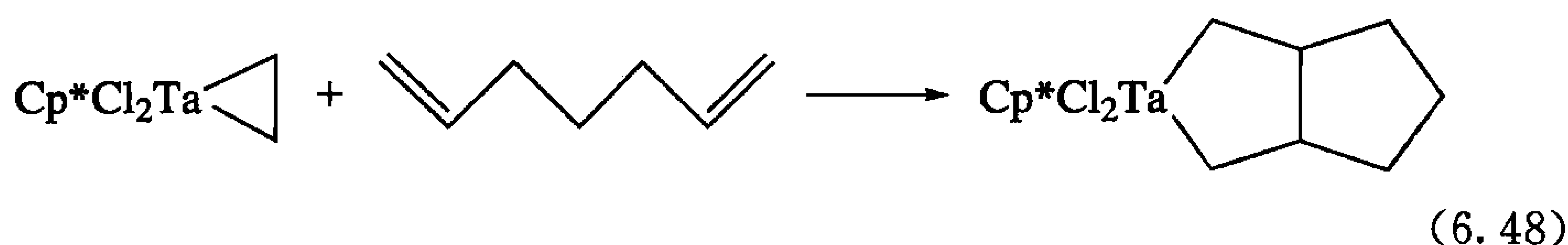


(6.45)

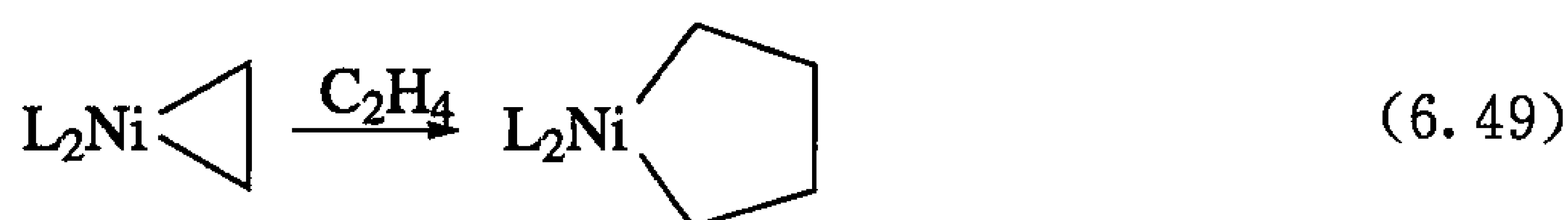
炔烃相比烯烃更容易发生此反应，烯烃可以被吸电子基团或环张力活化。如果金属是足够强的 $\pi$ 碱，简单烯烃也可以发生反应。部分例子如下

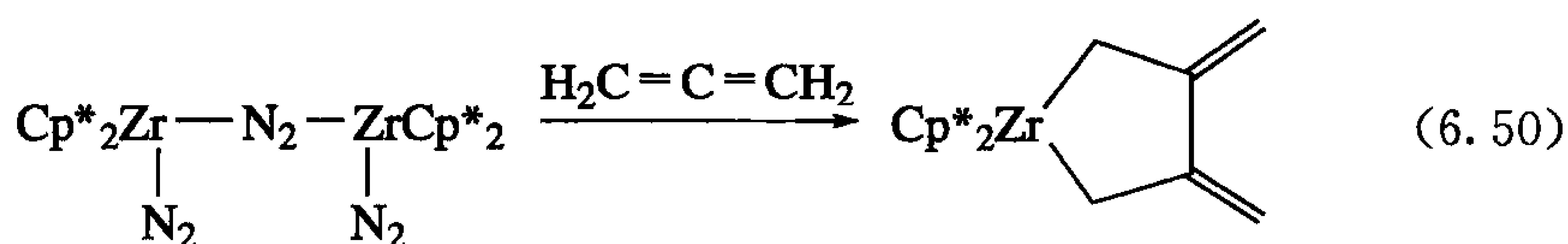


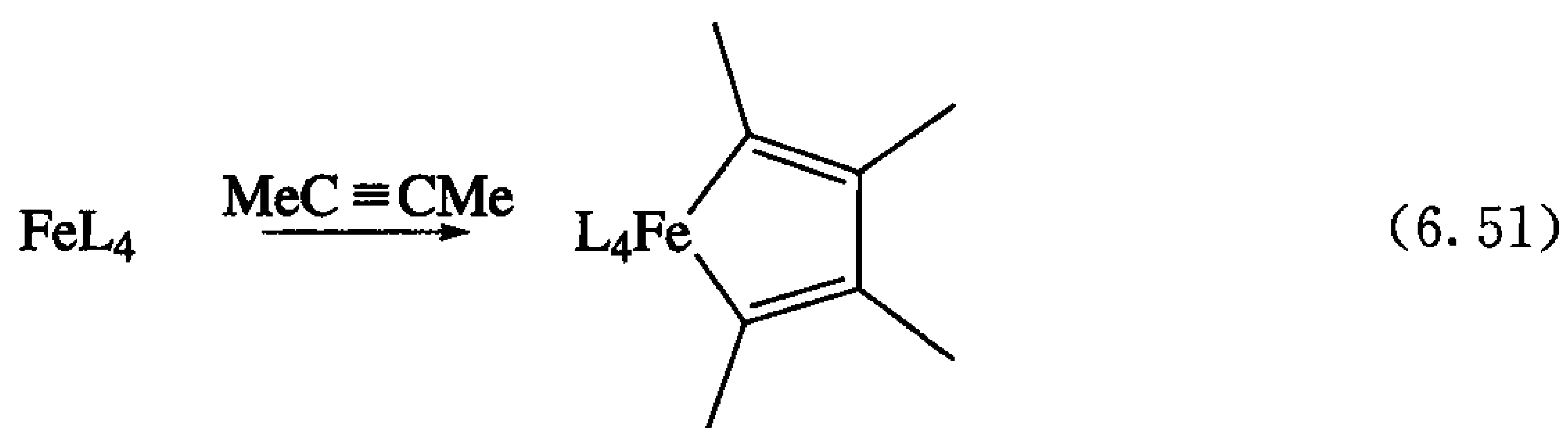




(6.48)



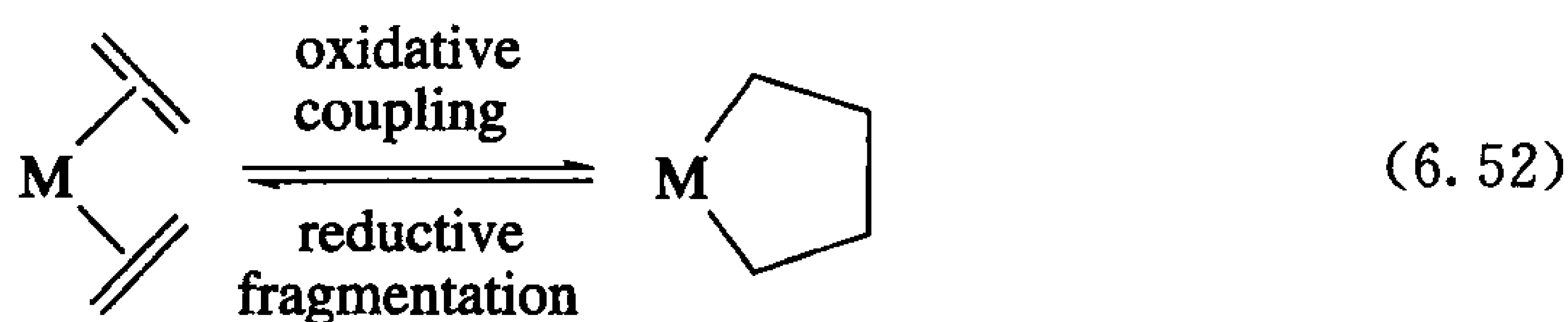




(6.51)

配有一分子烯烃的中间体很常见(如式 6.49),而双烯烃配合物很可能是偶联产物的前体。但是由两个炔烃反应得到的产物通常却能稳定存在,所得的产物被称为金属杂环戊二烯(metalloles)(式 6.51),但是它们也能发生还原消除生成环丁二烯配合物(式 6.47)。含有 CO 或者 CN 多重键的化合物也能发生上述反应[21]。

偶联反应也不局限于烯烃或是炔烃,一个尤其重要的例子是卡宾与烯烃的反应生成金属环丁烷(式 6.52),这也是烯烃复分解反应的关键步骤(见 11.3 节)。而其逆过程则是另一种 C—C 键断裂反应,类似的例子可见式 6.45。




(6.52)

- 氧化加成要求金属可以发生 2e 氧化和其电子数发生 2e 变化(4e 离子型模型)。
- 氧化加成有多种反应机理(表 6.3):协同机理(见 6.1 节)、$S_N2$ 机理(见 6.2 节)、自由基机理(见 6.3 节)和离子机理(见 6.4 节)。
- 从机理上来看还原消除反应就是氧化加成反应的逆过程(见 6.5 节)。
- $\sigma$ 键复分解反应也可以认为是先发生氧化加成后再发生还原消除(见 6.6 节)。

## 参考文献


[1] S. Q. Niu, M. B. Hall, *Chem. Rev.* **100**, 353, 2000.

[2] J. Canty, M. C. Deney, J. Patel, H. L. Sun, B. W. Skellton, A. H. White, *J. Organometal. Chem.* **689**, 672, 2004.

[3] S. J. P'Pool, M. A. Klingshirn, R. D. Rooger, K. H. Shaughnessy, *J. Organometal. Chem.* **690**, 3522, 2005.

[4] S. K. Hasnip, S. B. Duckett, C. J. Sleigh, D. R. Taylor, G. K. Barlow, M. J. Taylor, *Chem. Common.* **1999**, 1717.

[5] T. Gottschalk-Gaudig, J. C. Huffman, K. G. Caulton, H. Gerard, O. Eisensrein, *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 3242, 1999.

[6] T. R. Cundari, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 340, 1994.

[7] H. B. Bürgi, J. C. Cunitz. *Acc. Chem. Res.* **16**, 153, 1983.

[8] C. Perthuisot, B. L. Edelbach, D. L. Zubris, N. Simhai, C. N. Iverson, C. Muller, T. Satoh, W. D. Jones, *J. Mol. Catal. A* **189**, 157, 2002.

[9] J. M. Practorius, C. P. Alllen, R. Y. Wang, J. D. Webb, F. Grein, P. Kennepohl, C. M. Crudden, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 3724, 2008.

[10] J. F. Hartwig, *Synlett* **2006**, 1283.

[11] C. M. Thomas, G. Suss-Fink, *Coord. Chem. Rev.* **243**, 15, 2003.

[12] C. J. Levy, R. J. Puddephatt, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 10127, 1997.

[13] C. D. Hoff. *Coord. Chem. Rev.* **260**, 451, 2000.

[14] J. R. Woodward, *Proger. React. Kinet.* **27**, 165, 2002.

[15] P. W. N. M. van Leeuwen, P. C. J. Kamer, J. N. H. Reek, P. Dierkes, *Chem. Rev.* **100**, 2741, 2000.

[16] U. Fekl, W. Kaminsky, K. I. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 6423, 2001; U. Fekl, K. I. Goldberg, *Adv. Inorg. Chem.* **54**, 259, 2003.

[17] M. S. Driver, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 8232, 1997.

[18] J. F. Hartwig, *Acc. Chem. Res.* **31**, 852, 1998; D. A. Culkin, J. F. Hartwig, *Acc. Chem. Res.* **36**, 234,

2003.

[19] R. H. Crabtree, *Angew. Chem. -Int. Ed. Engl.* **32**, 789, 1993.

[20] R. N. Perutz, S. Sabo-Etienne, *Angew. Chem. -Int. Ed. Engl.* **46**, 2578, 2007.

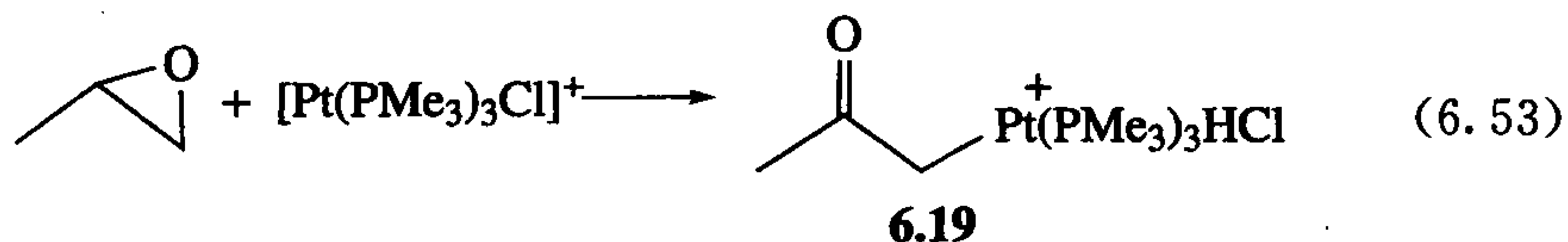
[21] M. Takahashi, G. C. Micalizio, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 7514, 2007.

## 练 习 题

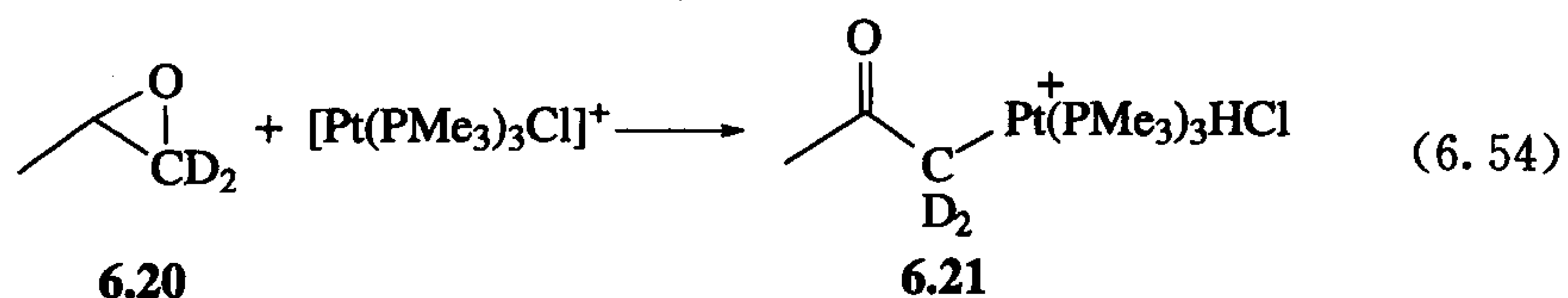
1. 金属配合物 **A** 能与 $MeOSO_2Me$ 发生氧化加成反应,但不能与 *i*-PrI 反应。金属配合物 **B** 能与 *i*-PrI 发生氧化加成反应,但不与 $MeOSO_2Me$ 反应。二者的反应机理如何? 金属配合物 **A** 和 **B**,哪个更容易与 MeI 反应? 如何通过实验来验证你所提出的机理?
2. 对于平面四边形配合物 Ir(Ⅰ),假如我们得到式 6.1 的平衡常数顺序为 $CH_3$-H < Ph-H < H-H < $Et_3Si$-H。这些化合物与金属配合物形成加合物后,请给出这些加合物中金属-配体键的相对强弱? 请给出合理解释?
3. 已知某一金属配合物 $ML_n$ 只会形成 $H_2$ 配合物($\eta^2$-$H_2$)$ML_n$,但是不会形成真正的含有氢键的二氢配合物 $H_2ML_n$。你认为如果做出如下改变,反应会更容易进行还是更难进行? (1) L 变为碱性更强的配体;(2) M 由第三行金属移至第一行金属;(3) 生成 1e 氧化产物 $H_2ML_n^+$。你认为这个金属配合物会以何种方式与乙烯形成($C_2H_4$)$ML_n$,是经历 Dewar-Chatt 还是金属环丙烷的反应?
4. $Pt(PR_3)_4$ 型配合物可以与 HCl 反应,怎样解释? $Pt(PR_3)_4$ 与 *t*-BuCl 反应可以生成同样的产物,你认为发生了什么? 在两种情况下,都生成了不含金属的有机化合物,你认为它们的结构分别是什么?
5. 一个 16e 型金属配合物 $L_nM$ 可以与乙烯生成 1-丁烯和 $L_nM$,请给出一个含有氧化偶联过程的可能机理?
6. 请给出下列化合物与 HCl 发生氧化加成的反应活性顺序:A, $Cl(CO)(PPh_3)_2$;B, $IrCl(CO)(PMe_3)_2$;C, $Ir\,Me(CO)(PMe_3)_2$;D, $Ir\,Ph(CO)(PMe_3)_2$。你认为 A-D 的红外 CO 键的 $\nu$(CO)会:(i)彼此不同(ii)在生成氧化加成产物的过程中会变化,请给出解释?
7. 题目 6 中 C 和 D 与 HCl 的加成产物很不稳定,但是 A 和 B 与 HCl 的加成产物很稳定,请给出解释并且给出 C 和 D 是怎样分解的?
8. $WMe_6$ 与 $H_2$ 和 $PMe_3$ 反应生成 $WH_2(PMe_3)_5$,请给出一种合理的机理?
9. $H_2$ 与 Ir(dppe)(CO)Br 加成会生成一个动力学产物 A,其中 *cis*-H 与 P 和 CO 处于 *trans* 位;也会生成一个热力学产物 B,其中 *cis*-H 与 P 和 Br 处于 *trans* 位。写出 A 和 B 的结构。请问,通过失去 $H_2$ 分子或 A 的分子内重排 A 能否重排生产 B?
10. 电化学方法产生的 $Pt(PE_3)_2$,与 PhCN 溶剂反应生成 $PhPt(CN)(PE_3)_2$,而

C—C 键的氧化加成反应是很少见的，请解释这个反应能发生的可能原因？

11. 配合物 **6.19** 是由式 6.53 生成的，利用氘代的环氧丙烷 **6.20** 会生成 **6.21**（式 6.54），请给出一个合理的机理？




(6.53)



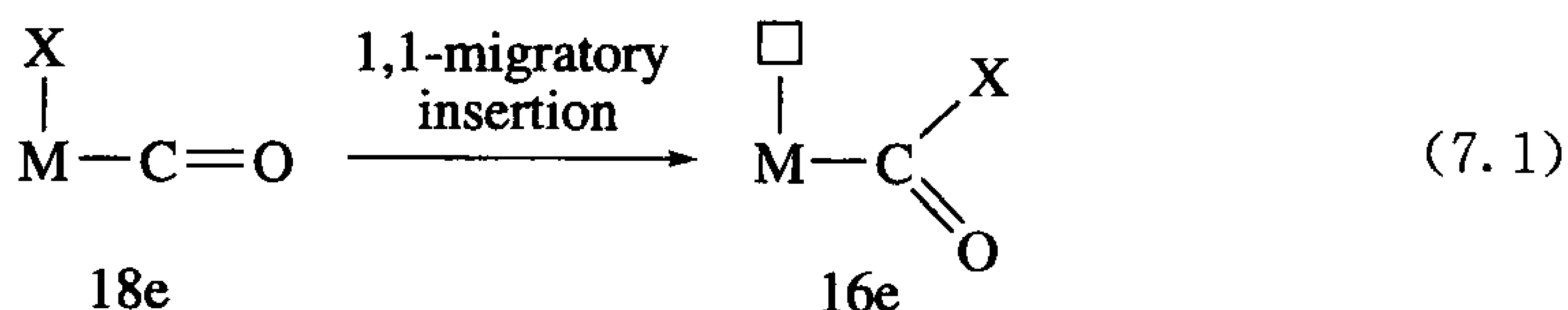

(6.54)

12. 鉴于 6.1 节讨论的关于 COs 倾向于出现在 TBP 结构的赤道平面，请对式 5.8 所示的结构给出评论，并且对没有出现的构型给出合理的原因？

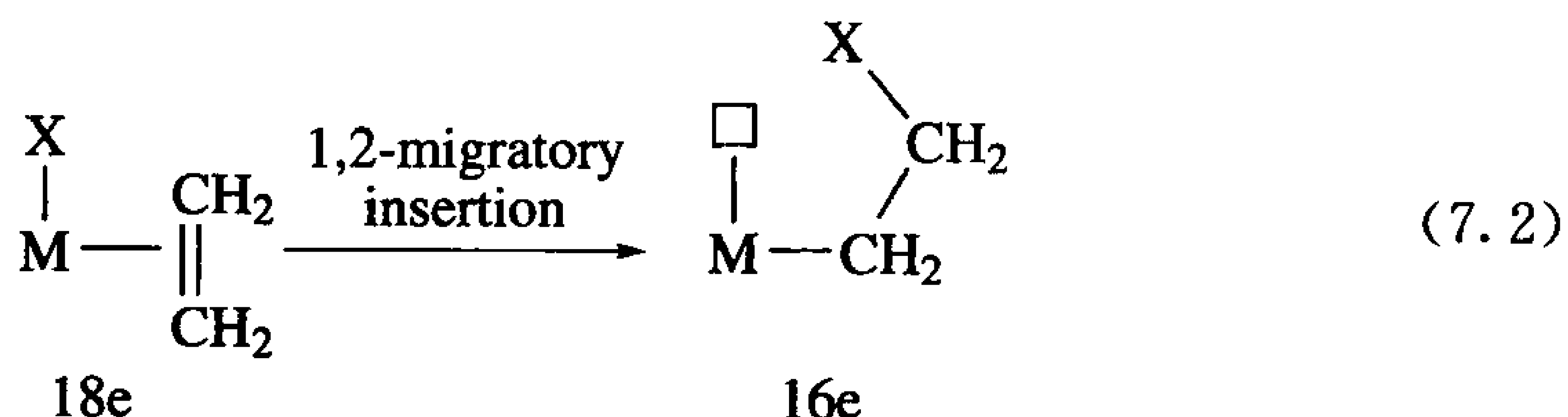
# 第7章　插入和消除

通过氧化加成和取代反应可以在金属原子上引入1e和2e配体。运用插入和消除反应，我们可以在配位层结合与转化配体，最终释放出这些转化后的配体形成游离的有机物。因此，运用这一方法可以实现有机金属催化：通过催化剂的再生实现反应循环，从而有效地将底物转化成产物。

在插入过程中，含有$\pi$键的2e配体A＝B，它能插入M—X键之间形成M-(AB)-X、AB同时与M、X成键，其中ABX是一个新形成的1e配体。插入反应主要包括有1,1-插入和1,2-插入两种插入类型（式7.1和式7.2）。产物中M和X连接在L型配体的同一原子上时为1,1-插入；连接在L型配体的相邻原子上时为1,2-插入。这两种插入类型在任何具体的反应中都取决于2e插入配体的性质。例如，CO是1,1-插入配体，M和X都与碳相连。相反，对于乙烯是1,2-插入，M和X连在相邻的碳原子上。一般来说，$\eta^1$配体趋向于1,1-插入，$\eta^2$配体趋向于1,2-插入。$SO_2$是唯一常见的具有两种插入方式的配体，它既可以是$\eta^1$配体(S)，也可以是$\eta^2$配体(S,O)。




(7.1)

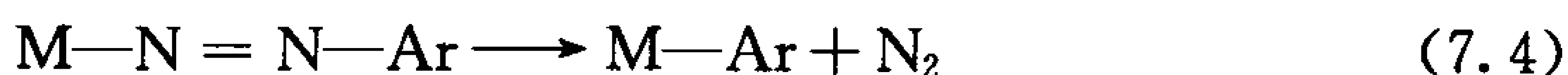



(7.2)

理论上插入反应是可逆的，正如我们在第6章中所描述的氧化加成和还原消除一样，对于大多数配体，在实际的反应中我们只能观察到一种热力学取向的产物存在。例如，$SO_2$插入M—R键时产生烷基亚磺酸配合物，很少有$SO_2$的消除。相反，芳基重氮配合物很容易消除$N_2$，而$N_2$不会插入到金属-芳基键之间。



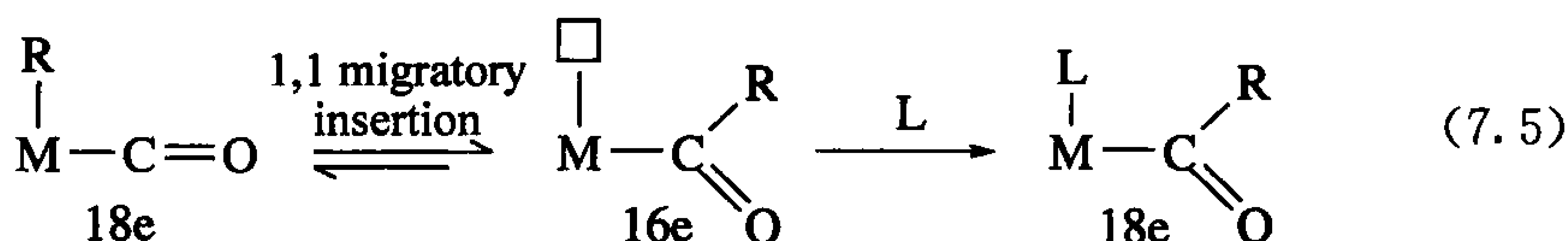
$$M—R + SO_2 \longrightarrow M—SO_2R \tag{7.3}$$



$$M—N = N—Ar \longrightarrow M—Ar + N_2 \tag{7.4}$$

形成最终插入产物的中间前体通常同时配有1e和2e配体，这意味着一套净3e配体转化成一个1e插入产物（离子模型：4e →2e），从而产生2e空位（式7.2）。

这一空位(□)能被其他的配体占据,从而捕捉到插入产物。相反,消除过程中需要有一个空位,因此 18e 配合物不能发生消除反应,除非一个配体先离去。插入过程需要 1e 配体和 2e 配体的顺式排列,而消除过程中也会产生顺式构型的配体。反应中氧化态不会发生改变,式 7.5 中展示了配体 L 捕捉 16e 中间体的过程。

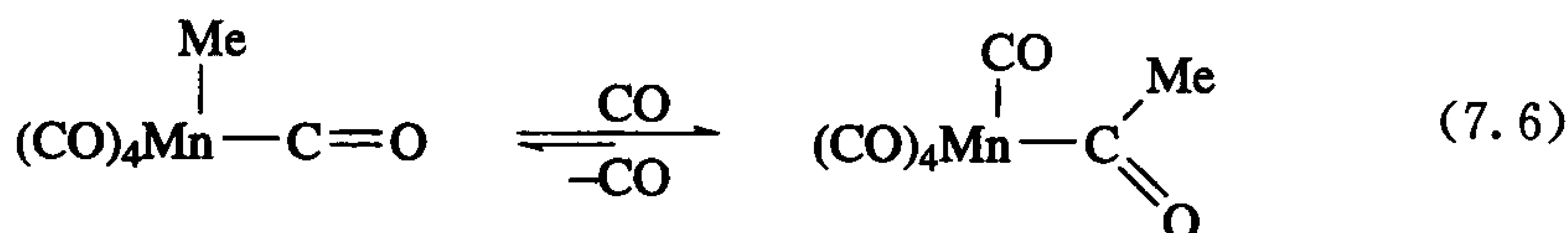


(7.5)

描述插入反应的一个方法是将 X 配体看成带着 M—X 键合电子(如 $H^-$ 或 $Me^-$)迁移去进攻 A=B 配体的 $\pi^*$ 轨道。在这一分子内亲核进攻反应中,迁移基团 R 仍保持其原有的立体构型。

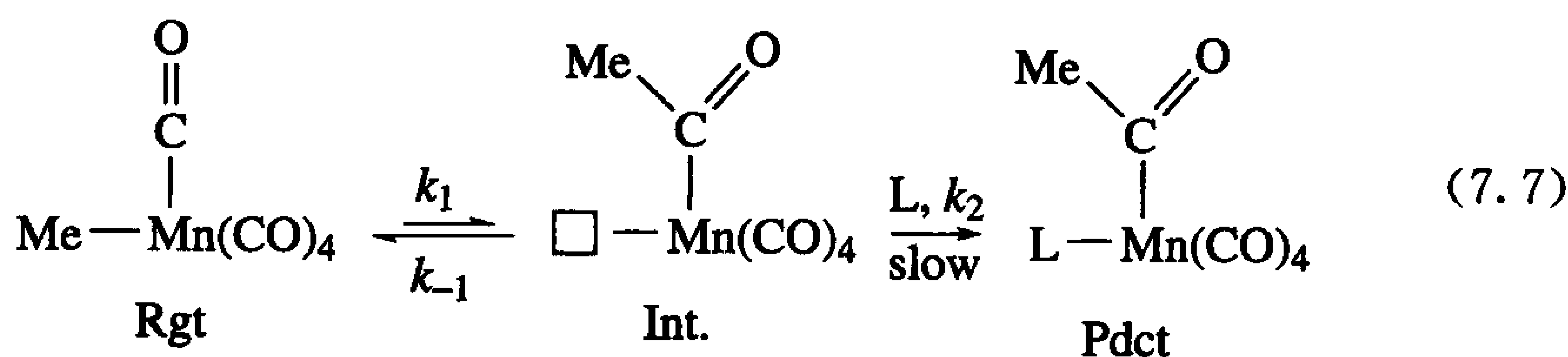
## 7.1　涉及 CO 的反应

CO 表现出强烈的插入金属烷基键形成金属酰化物的趋势。对于这一插入反应有详细的研究,虽然涉及的过程可能不完全一样,但大部分都遵循以下我们熟知的反应模式(式 7.6)。



(7.6)

在许多反应实例中验证了式 7.7 中展示的迁移插入机理[1]。首先,反应物(Rgt)中的烷基迁移到 CO 上形成酰基中间体(Int.),其次,这一中间体被添加的配体 L 捕获形成最终产物(Pdct)(式 7.7)。



(7.7)

这一形式的动力学让我们回想起了 4.3 节的解离取代过程。二者的不同在于这一反应中金属上 2e 空位的形成是通过迁移插入产生的,而不是配体的离去。根据通常的稳态方法,计算反应速率公式为

$$\text{Rate} = \frac{-d[\text{Rgt}]}{dt} = \frac{k_1 k_2[\text{L}][\text{Rgt}]}{k_{-1} + k_2[\text{L}]}$$

有三种可能的反应方式[1],它们都能在实际反应中找到相应的例子。

(1) 如果$k_{-1}$相对$k_2$[L]非常小,[L]项可消去,公式可以简化为

$$\text{Rate}=\frac{-\mathrm{d}[\text{Rgt}]}{\mathrm{d}t}=k_1[\text{Rgt}]$$

因为$k_{-1}$很小，L 总是能捕捉到中间体，这意味着反应速率由$k_1$决定，这样反应就成为一级反应。

(2) 如果$k_{-1}$相对$k_2[\text{L}]$非常大，公式可以简化为

$$\text{Rate}=\frac{-\mathrm{d}[\text{Rgt}]}{\mathrm{d}t}=\frac{k_1\,k_2[\text{L}][\text{Rgt}]}{k_{-1}}$$

在这一反应中，由于中间体总是很快地变回反应物，因此在这个反应中的第二步配体 L 的进攻为决速步骤，反应为二级动力学反应。

(3) 如果$k_{-1}$与$k_2[\text{L}]$相当，那么反应速率的计算相对比较复杂：

$$\text{Rate}=\frac{-\mathrm{d}[\text{Rgt}]}{\mathrm{d}t}=k_{\text{obs}}[\text{Rgt}]$$

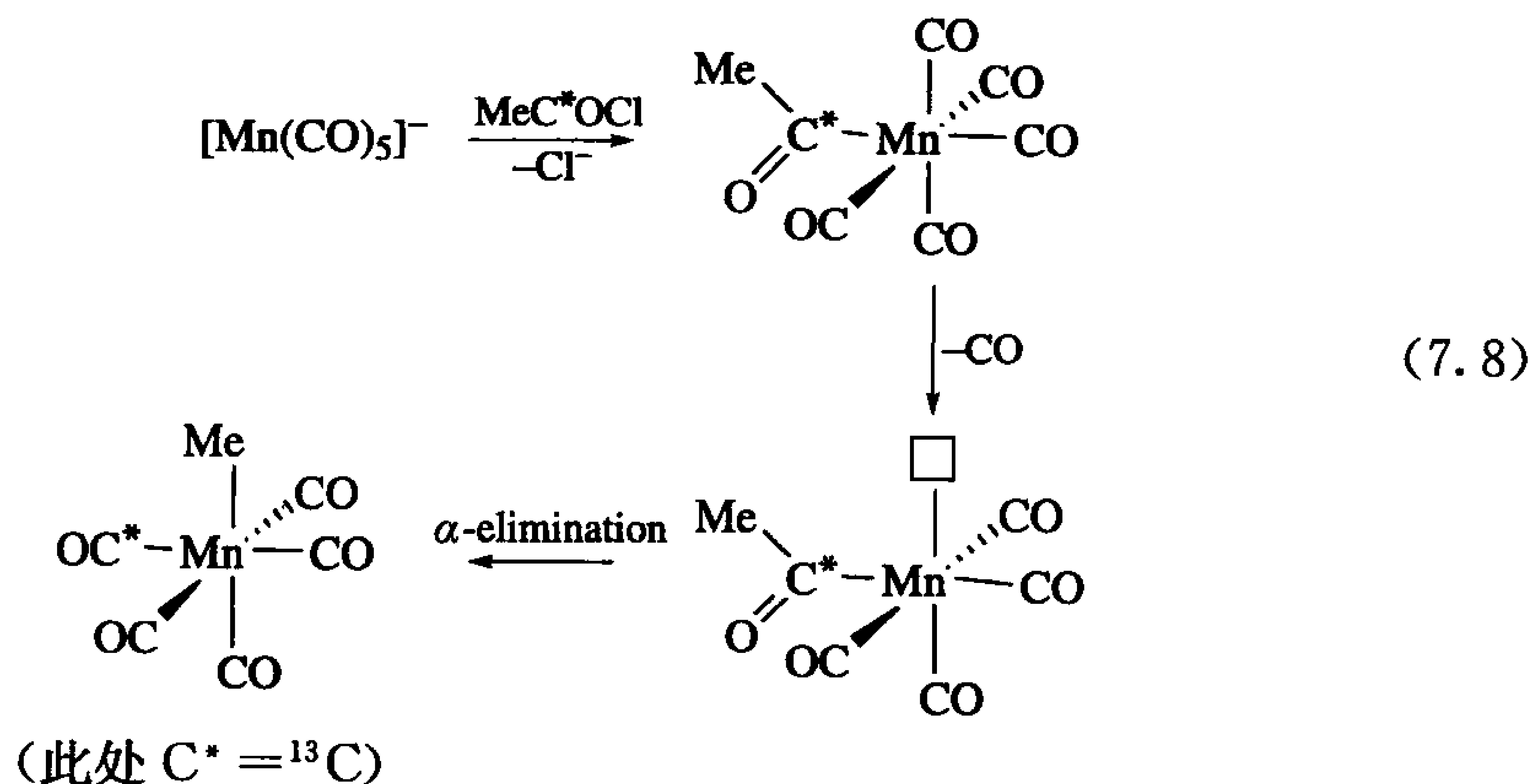
$$k_{\text{obs}}=\frac{k_1\,k_2[\text{L}]}{k_{-1}+k_2[\text{L}]}$$

这一过程当中，正反应速率$k_2[\text{L}]$与逆反应速率$k_{-1}$相当。这时可以用 $1/k_{\text{obs}}$对 $1/[\text{L}]$作图来处理，$1/k_1$等于截距，$k_{-1}/(k_1k_2)$等于斜率。斜率除以截距得到$k_{-1}/k_2$；它能反映中间过渡态在正反应($k_2$)和逆反应($k_{-1}$)之间的分配情况。

$$\frac{1}{k_{\text{obs}}}=\underbrace{\frac{k_{-1}}{k_1\,k_2}}_{\text{slope}}\frac{1}{[\text{L}]}+\underbrace{\frac{1}{k_1}}_{\text{intercept}}$$

当反应中引入的是$^{13}$CO 时，产物中只有一个标记的 CO，且它相对于新生成的酰基是顺式的。这一结果表明甲基迁移到配位的顺式 CO 上，而不是单独的 CO 进攻 Mn—Me 键。在这一迁移过程中烷基的立体构型不会改变，这与式 7.7 的机理是一致的。利用 NMR 和 IR，我们可以确定标记 CO 在产物中的位置。

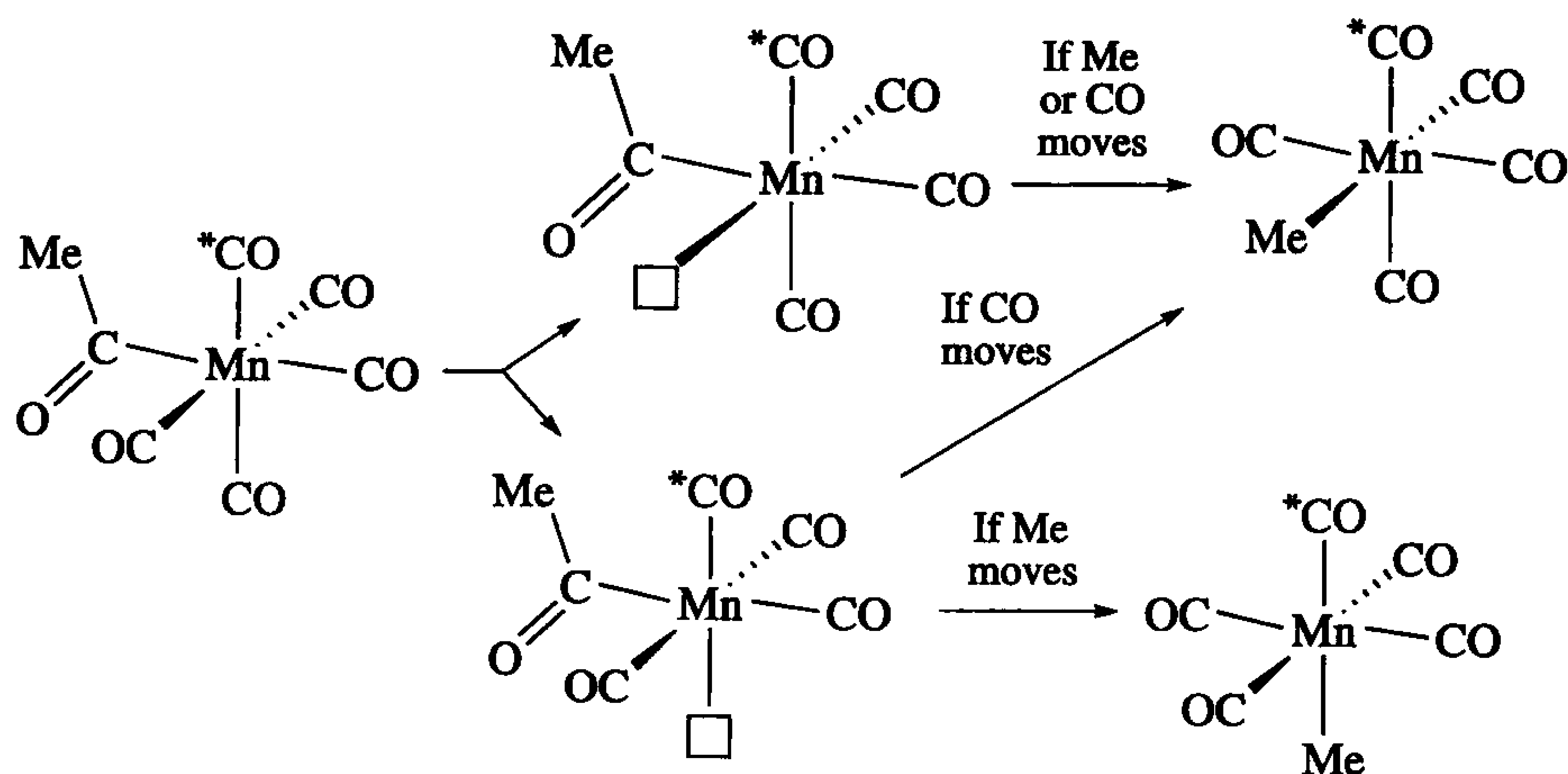
通过研究 $\text{Me}^{13}\text{COMn(CO)}_5$[它可以通过 $\text{Mn(CO)}_5^-$ 与 $\text{Me}^{13}\text{COCl}$ 的反应很容易得到]中 CO 的 α 消除的逆反应(式 7.8)，我们发现标记的 CO 处于甲基的顺式位置。这一例证是我们利用逆反应来了解其正反应过程的一种常用的方法。




(7.8)

这一实验依赖于微观可逆性，也就是说正反应和逆反应的热力学过程都必须经过同样的途径。在这种情况下，由于标记 CO 处于甲基的顺式位置，甲基迁移到 CO 的正反应也必须处于顺式位置。我们很幸运地观察到这些反应的动力学产物。如果产物中 CO 之间的置换很快，我们将不能推导出任何关于机理的信息。

从实验中我们知道 Me 和 CO 必须遵循顺式插入，但不知道到底是 Me 迁移到 CO 还是与之相反。同样能用逆反应去证明是 Me 发生了迁移，而不是 CO。为了达到这一目的，我们可以观察 *cis*-(MeCO)Mn(CO)$_4$($^{13}$CO)中 CO 的消除，标记的 CO 与酰基成顺式。在消除过程中如果酰基 CO 发生迁移，那么产物中的甲基位于标记 CO 的顺式。如果甲基发生迁移，那么相对于标记 CO，反应产物中顺、反式二者都有，而实际观察到顺反产物都有。

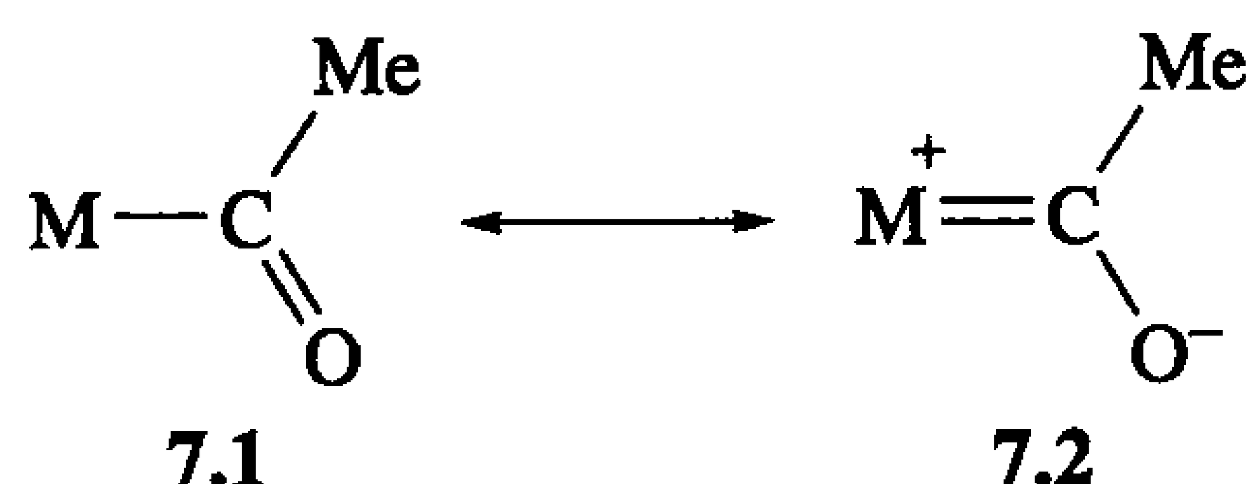



(7.9)

这一结果表明插入反应进行时甲基发生了迁移。实验所需的 *cis*-(MeCO)Mn(CO)$_4$($^{13}$CO)可以通过 4.7 节中的光解法来制备，我们同样能通过 IR 光谱跟踪标记 CO 在产物中的存在位置。这仅是 MeMn(CO)$_5$ 迁移插入反应的特性，应用于其他体系时不可靠。在其他体系偶然会发现酰基化产物出现在原来烷基的位置上。

### 7.1.1　提高插入反应速率

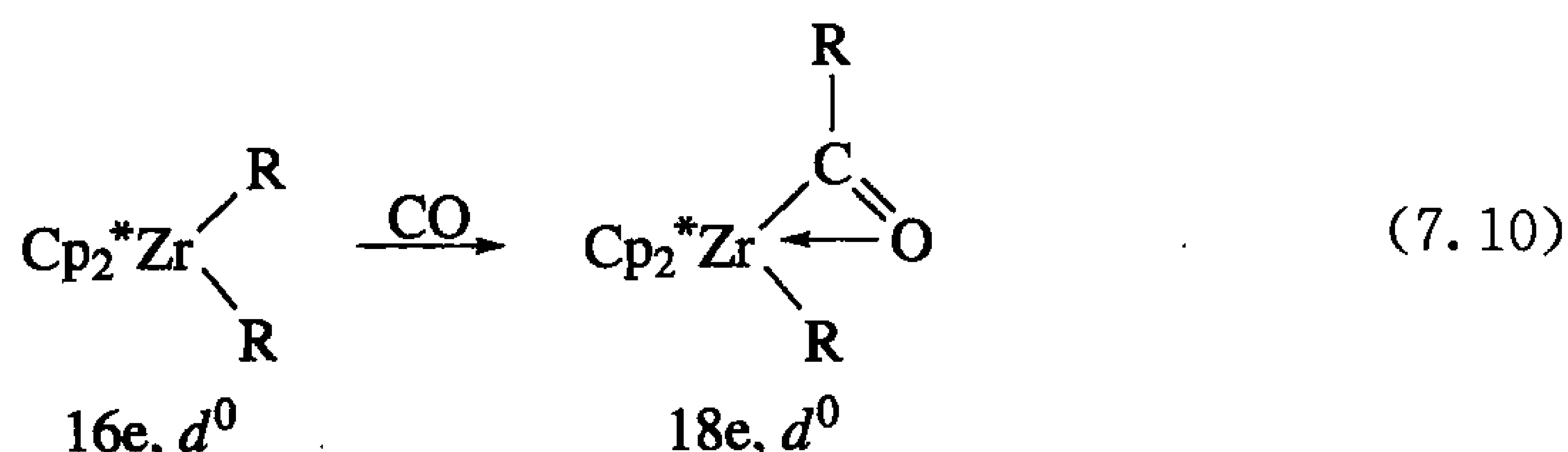
大位阻配体能促进插入反应，毋容置疑是因为 $L_nM$(COMe)的立体位阻远小于 $L_nM$(Me)(CO)。$L_n$MeM(COMe)产物中酰基占据一个配位点，而起始物 $L_nM$(Me)(CO)中的烷基和羰基占据两个配位点。Lewis 酸如 $AlCl_3$ 和 $H^+$ 能使反应速率提高 $10^8$ 倍[2,3]。由于共振式(7.2)的存在，金属酰化物(7.1)氧原子的碱性比相应的羰基更强。通过与氧结合，Lewis 酸能稳定过渡态，加快 L 捕捉中间体的速度，从而加快反应的进程。另外，极性溶剂如丙酮也能加速这一反应。




另外一种提升反应速率的重要方法是金属的氧化[4]。通常条件下$Cp(CO)_2FeMe$的插入反应非常慢,但−78℃时,在乙腈溶剂中用Ce(IV)盐使其发生1e氧化可形成酰化产物$[Cp(MeCN)(CO)(COMe)]^+$,其中溶剂起着进入配体的角色。从第4章我们知道17e配合物很不稳定,但在这里另外一种因素可能是金属亲电性的增加($\pi$碱性减弱),导致大部分的正电荷分布在CO的碳上。$Me^-$迁移到缺电子的CO碳上似乎能很好地描述CO的插入反应,因此反应速率会随着CO碳上$\delta^+$的增加而增加。氧化将加速攫取膦配体而加快反应速率,是决速反应步骤。

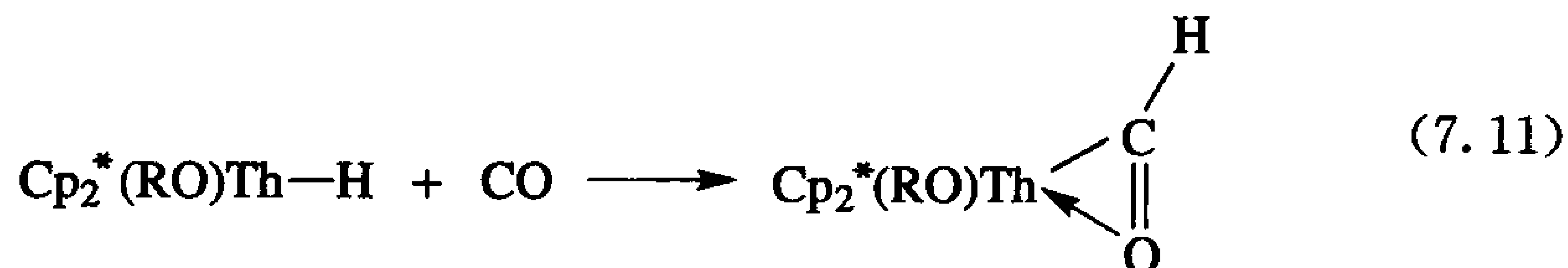
在CO中,$Ph_3C^+$能够催化配合物的迁移插入。例如,它能把$Cp(CO)_2FeMe$氧化成$[Cp(CO)_2FeMe]^{\cdot +}$。随后这一17e阳离子自由基以CO作为新进入配体发生迁移插入反应。第一步反应形成的三苯甲基自由基还原17e的插入产物形成18e的$Cp(CO)_2FeCOMe$重新生成$Ph_3C^+$。

前过渡金属本身是Lewis酸,它趋向于与配体的氧配位(见3.2节有关亲氧性的讨论)。因此它们自身也能作为Lewis酸催化剂催化插入反应,产物是$\eta^2$酰化物(式7.10)。




(7.10)

通过改变有利于加成物生成的热力学因素,金属自身的Lewis酸催化甚至足可促进通常不容易进行的CO插入到M—H之间的反应(式7.11)。



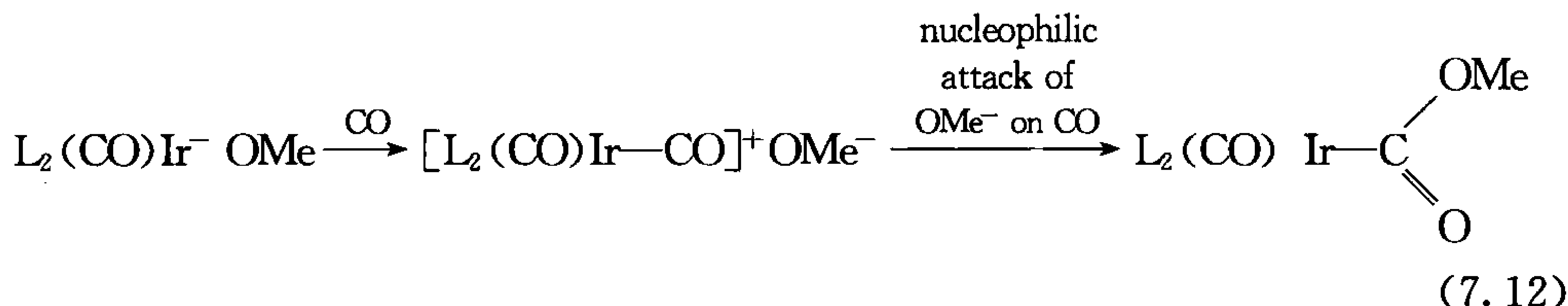

(7.11)

在以上的每一个反应中都推测形成了羰基配合物中间体。Zr(IV)和Th(IV)都是弱的$\pi$碱,因此,这些中间体都很不稳定。然而,其有限的反馈作用将使得CO对插入反应有更高的活性。

### 7.1.2　表观插入

事实上,这类插入反应的发生经过了一个完全不同的路线(式7.12)。后过渡

金属的醇盐不稳定(因为相对于一个 π 电子给体金属，MeO 是一个好的 π 电子给体)，MeO 离解为 $MeO^-$ 与金属上的 2e 空轨道形成离子对。然后游离的 CO 与这一 2e 空轨道成键，由于金属上的正电荷导致 CO 碳原子接受亲核进攻的活性大大增强。形成的产物是一种有趣的金属酯配合物(式 7.12)。

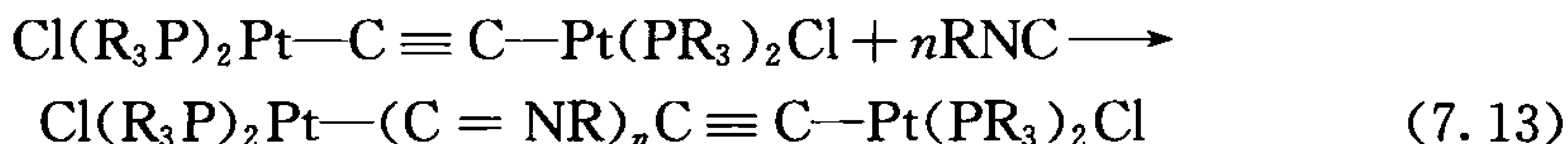



(7.12)

对 M—O 键的真正迁移插入也是可能的。对于反式的[Pt(Me)(OMe)(dppe)]，CO 插入到 Pt—OMe 键之间，而对于[Ni(Me)(O-$p$-$C_6H_4CN$)(bipy)]，CO 则插入到 Ni—Me 键。这一结果与理论研究是相符合的。关于 Ni，虽然 M—Me 键比 M—OMe 键强很多，但由于甲酸苯酯的 C—O 键比较弱，因此，这种插入发生在 M—Me 键之间。对于 Pt，M—Me 和 M—OMe 键的强弱相当，而产物中甲氧基羰基中的 C—O 更稳定，因此反应发生在 M—OMe 上[5]。

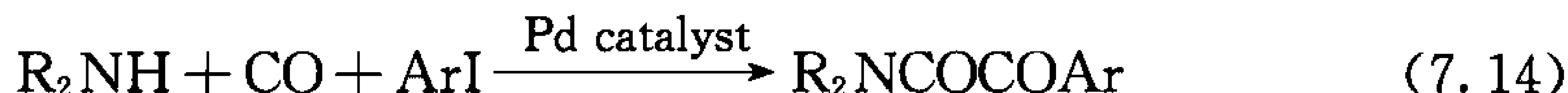
### 7.1.3 双插入

为什么甲基迁移到 CO 上反应就终止？为什么生成的 $CH_3CO$ 不会再次迁移到 CO 上形成 $CH_3COCO$？如果这种迁移能重复发生，我们能获得新的聚合物 $R(CO)_mML_n$。这一配合物可以通过 MeCOCOCl 和 $Mn(CO)_5^-$ 的双插入反应合成。生成的 $MeCOCOMn(CO)_5$ 很容易消除 CO 生成 $MeCOMn(CO)_5$，这一结果表明，$MeCOMn(CO)_5$ 的双插入产物是热力学不稳定的。由于 CO 消除的不可逆性，—CHO和 $CF_3CO$—与 MeCOCO—的消除 CO 反应类似，分别生成了氢化物和三氟甲基配合物。因为 M—COMe、M—H、M—$CF_3$ 键比从酰基上消除 CO 生成的 M—$CH_3$ 强得多，因此再一次证明了这一反应是热力学过程。相反异氰化物能经过反复迁移插入形成含有 100 多个异氰化物单元的聚合物。$R(CO)_nM$ 的不稳定性与其相邻羰基碳上的 $\delta^+$ 有关。而 RN 的电负性小，情况会好一些。



$$Cl(R_3P)_2Pt—C\equiv C—Pt(PR_3)_2Cl + nRNC \longrightarrow$$
$$Cl(R_3P)_2Pt—(C=NR)_nC\equiv C—Pt(PR_3)_2Cl \qquad (7.13)$$

Yamamoto 在一个催化反应中发现了源于 CO 双插入的产物[6]。



$$R_2NH + CO + ArI \xrightarrow{\text{Pd catalyst}} R_2NCOCOAr \qquad (7.14)$$

从图 7.1 的反应过程中，可以看出 $R_2N(CO)$—(CO)Ar 的碳碳键是经过还原消除生成，而不是通过迁移插入形成的。第一步，ArI 的氧化加成生成一个 Pd—Ar键。迁移插入形成配体 Ar(CO)，随后，$R_2NH$ 亲核进攻第二个 CO 形成 $R_2N(CO)$基团。

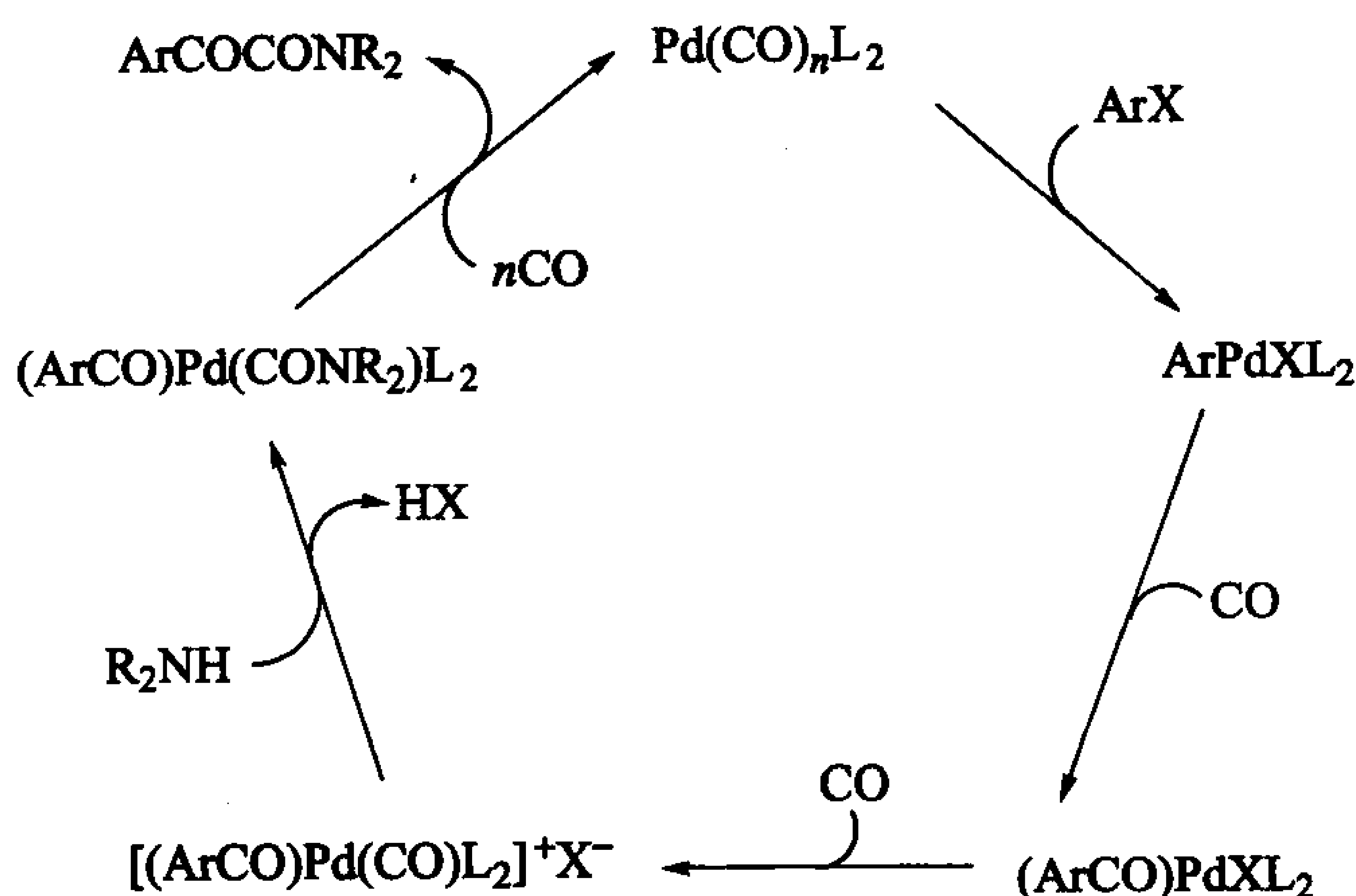
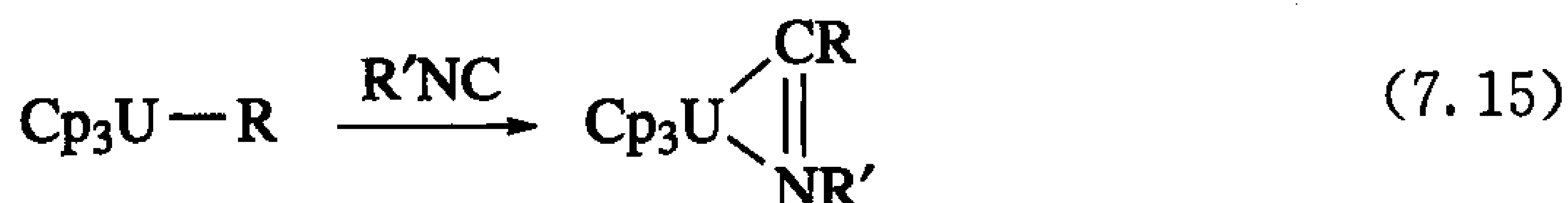


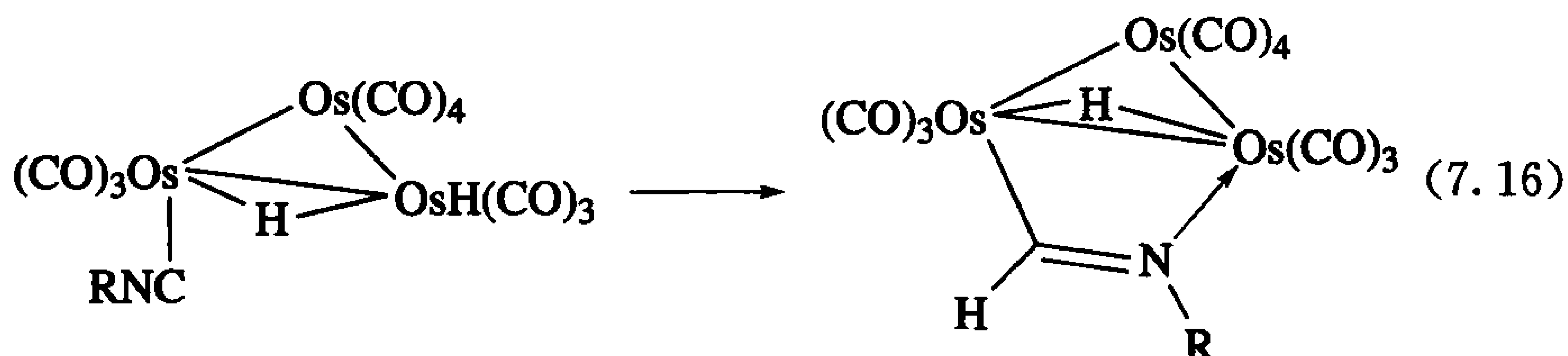

图 7.1　Yamamoto 提出的催化循环描述了表观“双插入”产物的形成[6]

### 7.1.4　异腈

异腈很容易插入到 M—R，甚至 M—H 之间生成氨基酰化物，它们可以是 $\eta^2$ 键合的前过渡金属(式 7.15)或金属簇合物(式 7.16)。




(7.15)



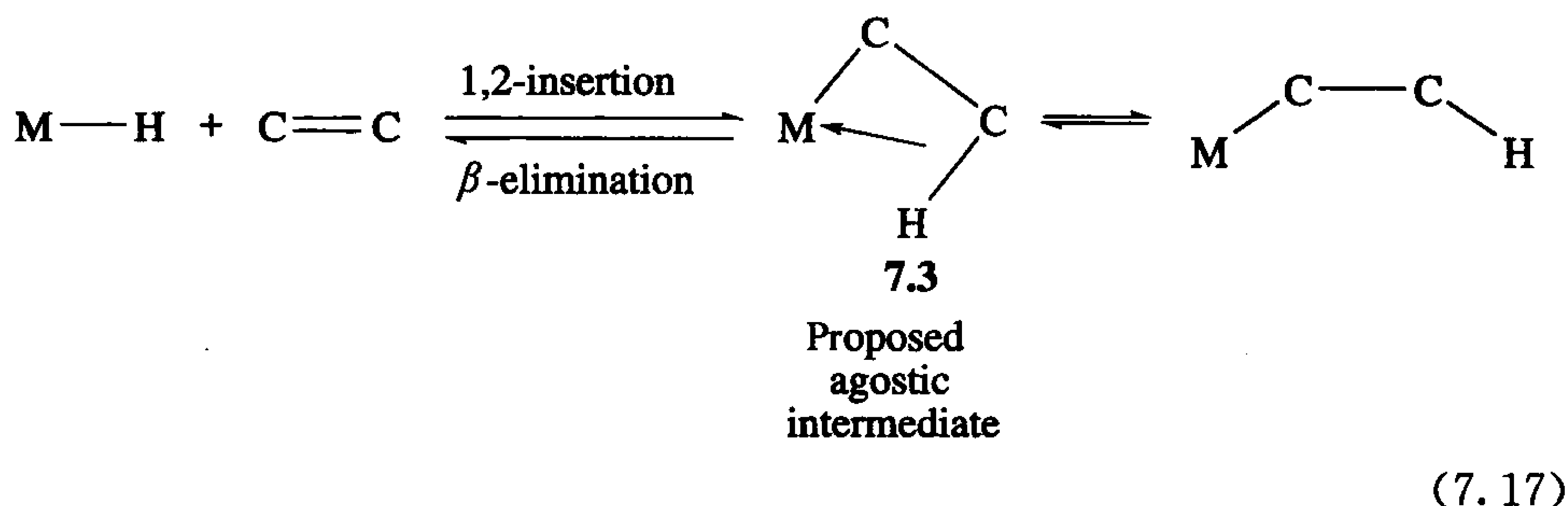

(7.16)

含卡宾的 1,1-插入反应将在第 11 章中讨论。

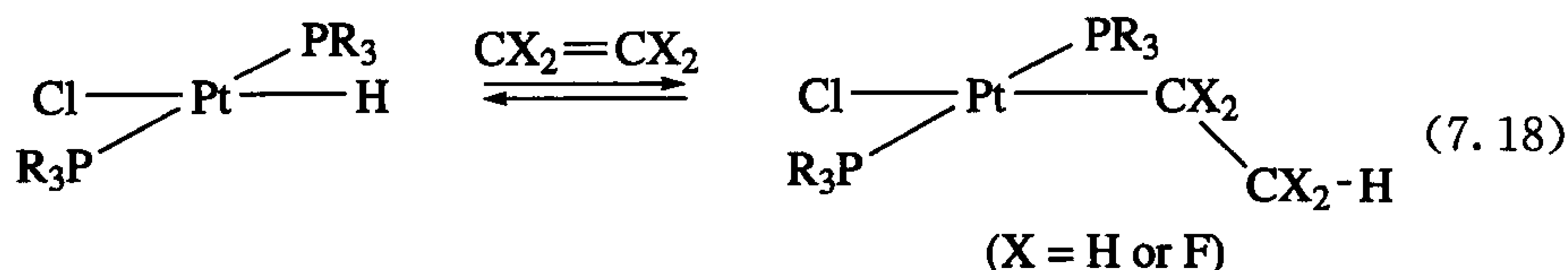
## 7.2　烯烃的插入

配位烯烃插入 M—H 键是一类非常重要的反应，因为它能产生烷基，是众多催化反应包括烯烃催化聚合在内的关键一步(见第 9 章和第 12 章)，可能也是最有商业价值的金属有机化学反应。作为 $\eta^2$ 配体，烯烃能发生 1,2-插入，这是大家熟悉的 $\beta$ 氢消除反应的逆反应(式 7.17)。我们知道一些插入反应能在金属和 H 之间生成抓氢键物种(agostic，**7.3**)而不是典型的金属烷基物。抓氢键的产生取决于 M—H 键的插入途径。反应平衡的位置由这一特殊体系的热力学决定，并跟烯烃

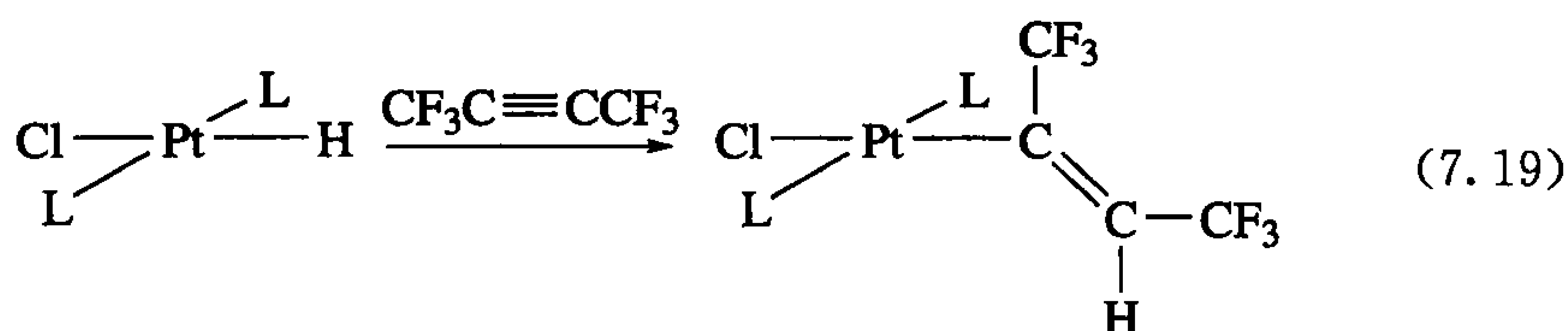
有很大的关系。对于简单的烯烃如乙烯(式 7.18)，平衡趋向于左边，但对于含吸电子基的烯烃(如式 7.18 中的 $C_2F_4$)，由于金属烷基物很稳定，平衡完全趋向于右边。吸电子基取代的烷基物 M—C 很强(见 3.1 节)，如 $L_nMCF_2CF_2H$，即便有 β-H存在，金属烷基化物依然很稳定。



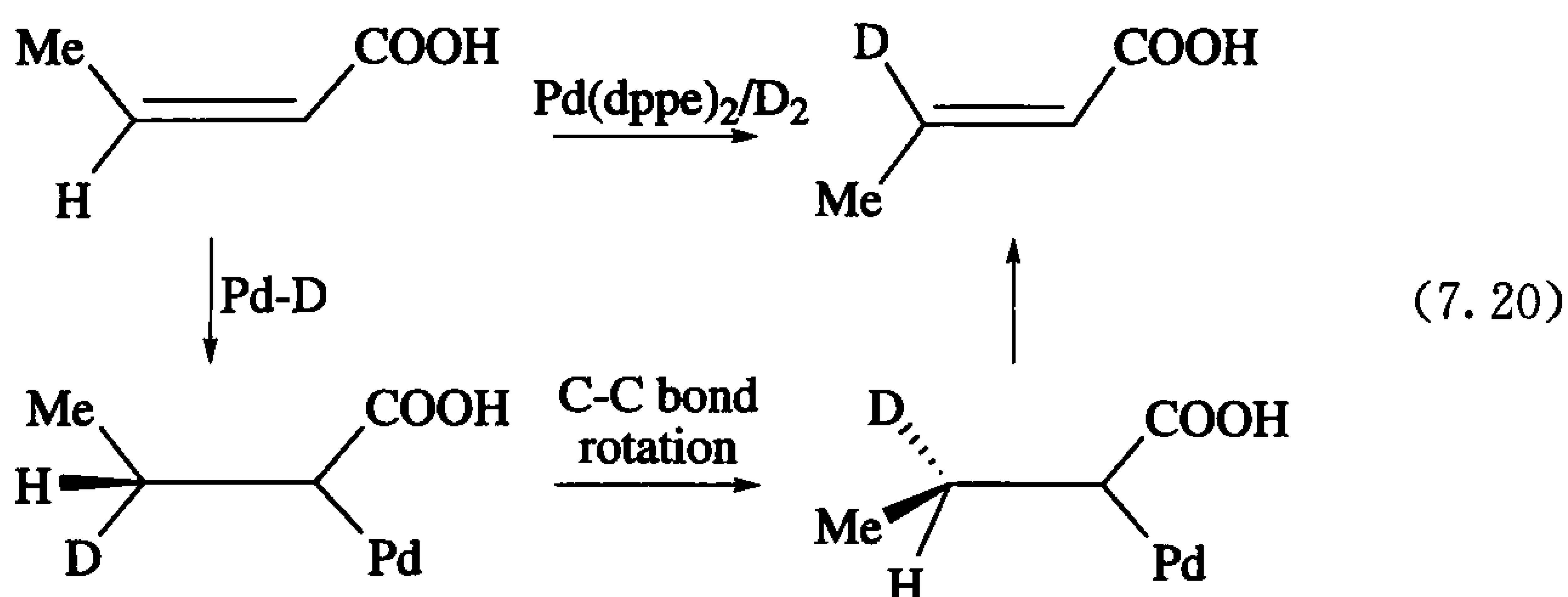

(7.17)




(7.18)



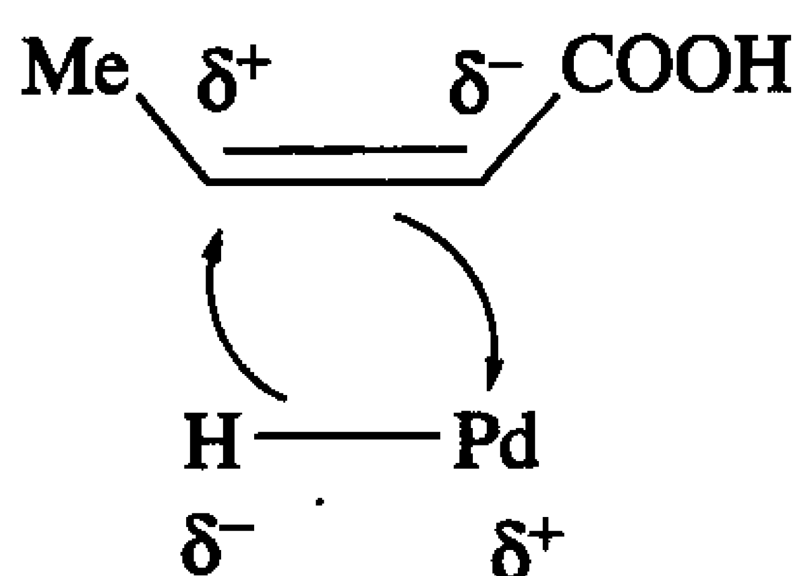

(7.19)



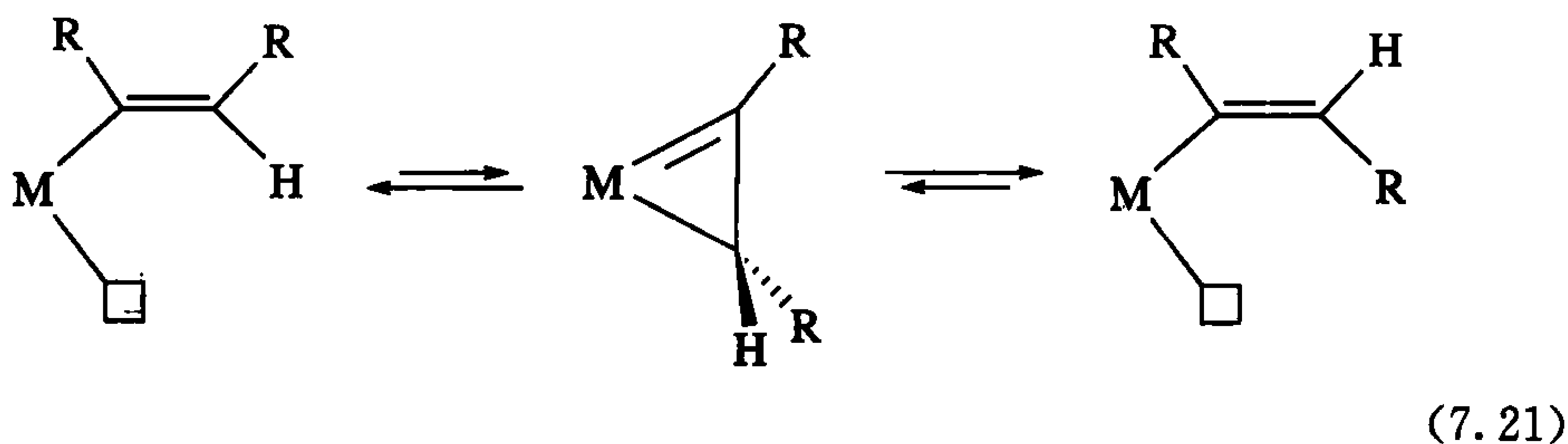

(7.20)

式 7.20 是一种 Yu 和 Spencer 曾用来确定 Pd—H 加成形成不对称的顺式烯烃的方法[7]。在从顺式结构异构化到反式的过程中，插入反应第一步形成的氘仍保留在底物中，能标记产物中的 β 碳。式 7.20 中的插入模型和 Pd—H 作为一个氢负离子 $\delta^-$ 基团是一致的。

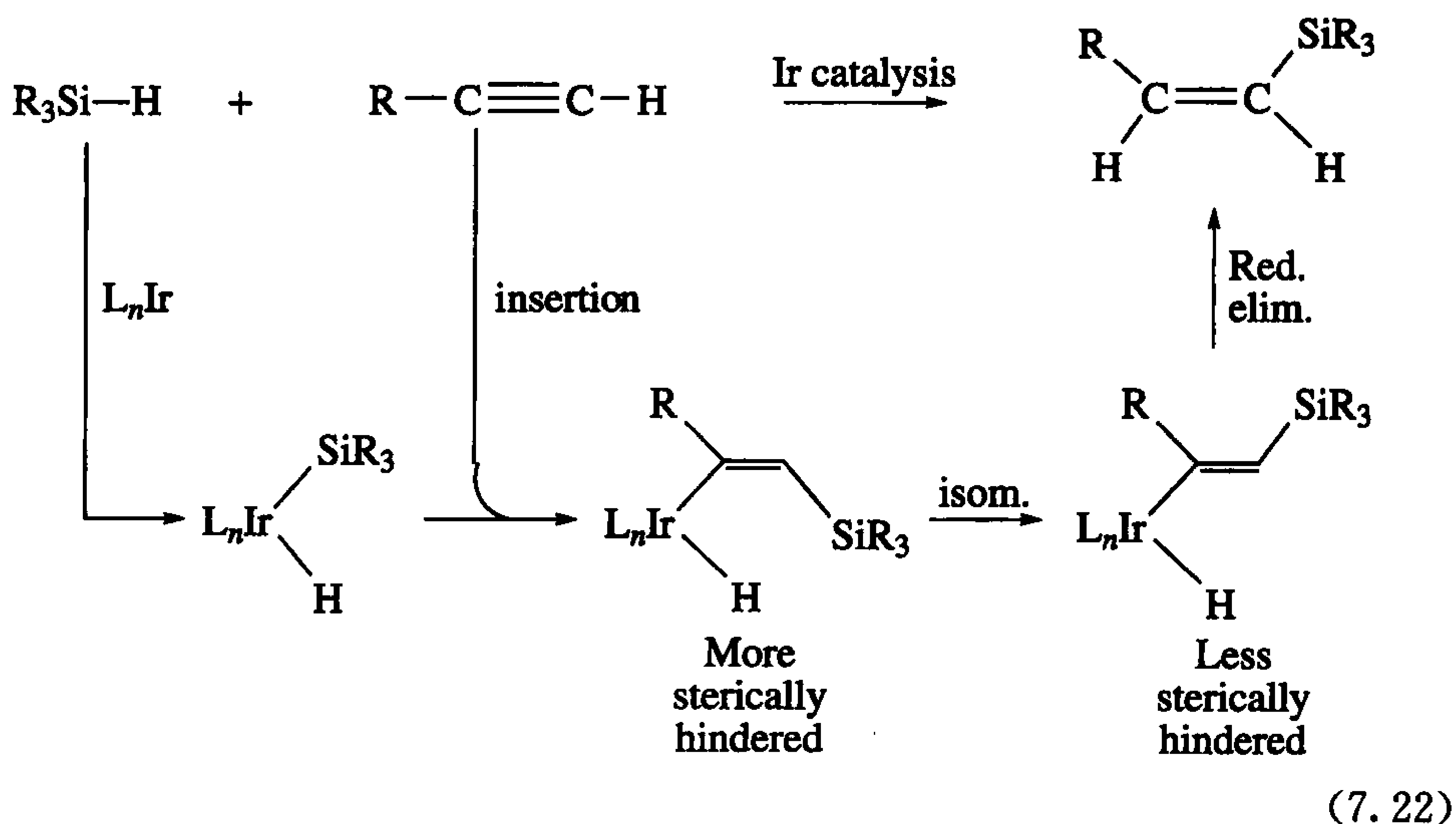
这一插入反应的立体化学属于顺式加成，因此，以式 7.19 的炔烃为例，反应中两个碳的立体化学保持不变，但如果反应中最初形成的顺式乙烯基配合物为 16e,




那么它能通过 $\eta^2$ 乙烯基重排生成反式异构体(式 7.21)。这一结果导致各种 X—H基团对炔烃的反式加成(式 7.22,其中 X=$R_3Si$)[8]:

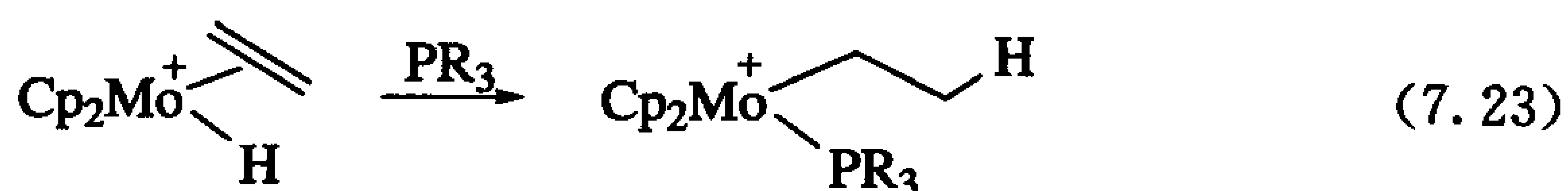



(7.21)




(7.22)

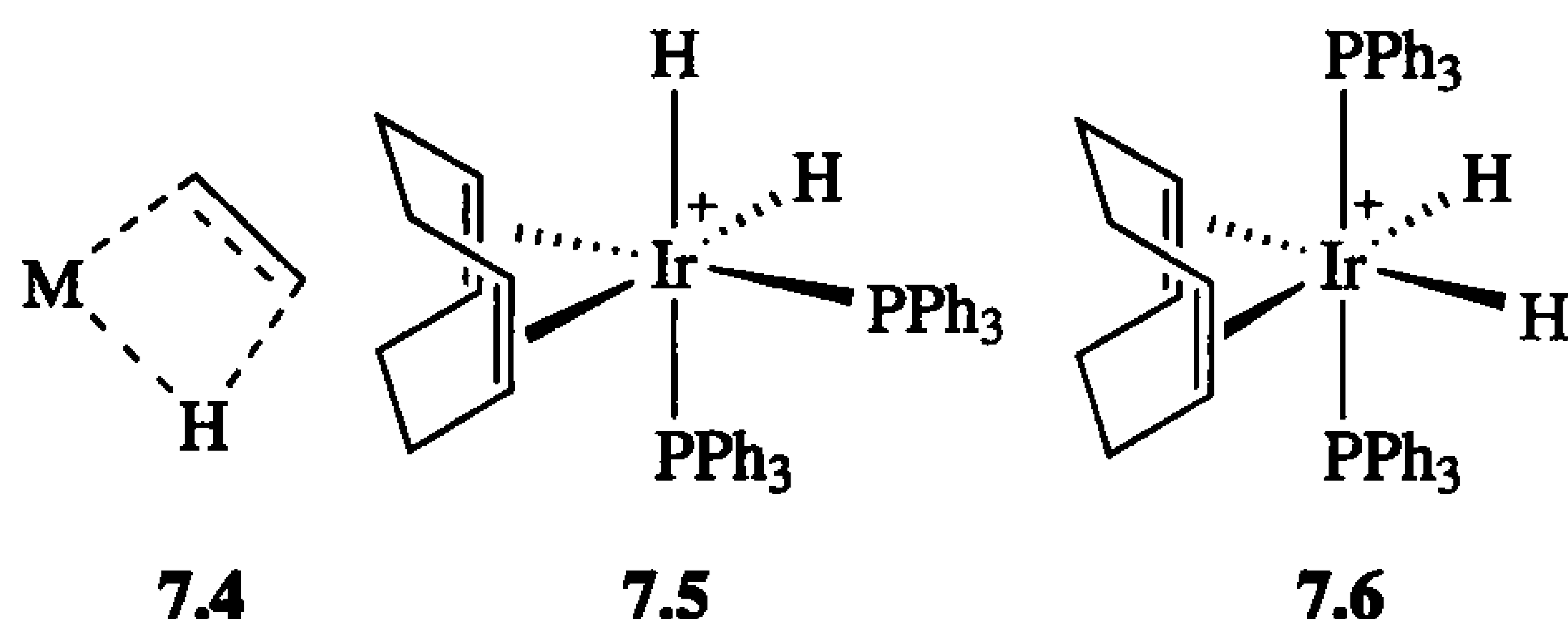
从 CO 的插入和消除反应中,我们知道插入能够产生一个 2e 空轨道,而消除则需要一个 2e 空轨道。另外也知道可逆的插入和消除平衡[9]。反应中产生的空轨道可被其他适合的配体占据,如溶剂、过量的烯、CH 抓氢键、膦。



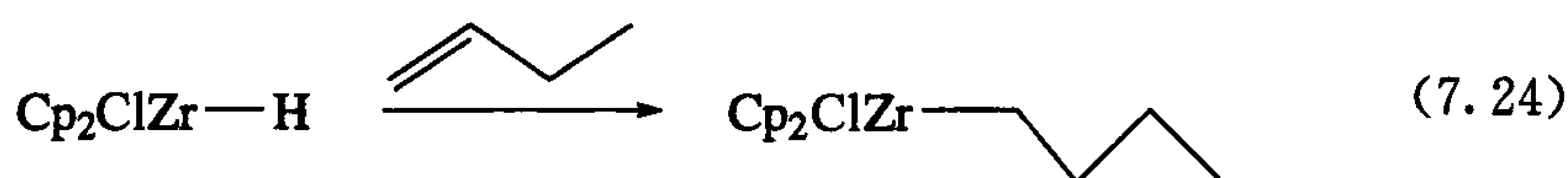

(7.23)

插入反应的过渡态(**7.4**)有一个共平面的 M—C—C—H 排列,这意味着在插入和消除反应中也需要 M—C—C—H 系统能够转变成共平面的。从 3.1 节中,我

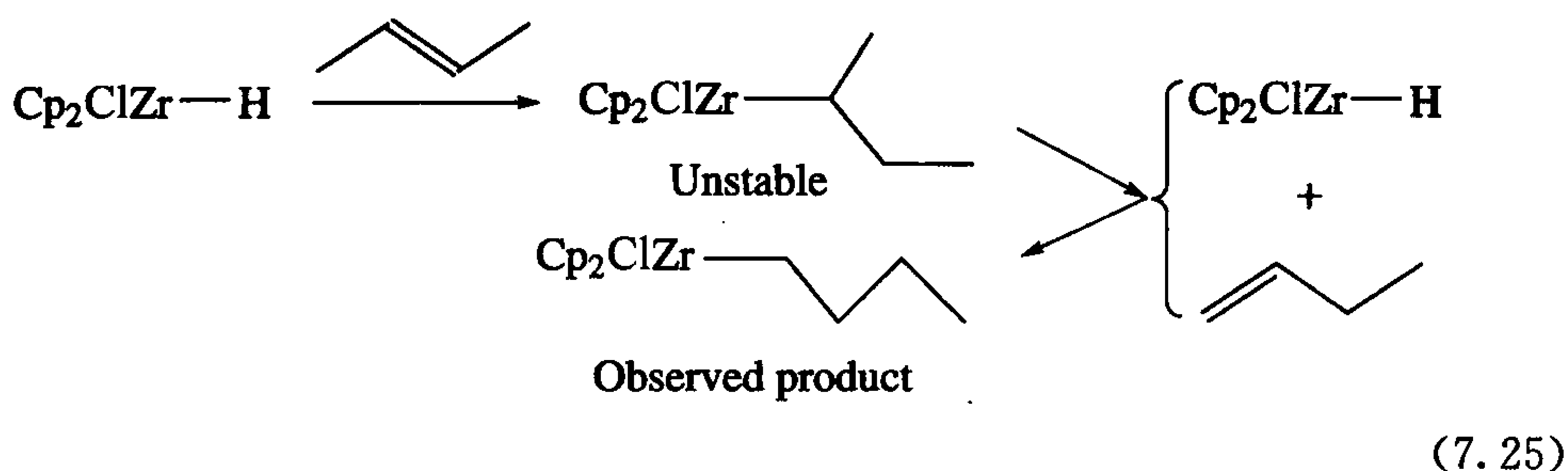
们知道一个非共面的 M—C—C—H 的体系可以稳定金属烷基物来抑制 $\beta$ 氢的消除。我们可以用同样的原理来稳定烯基金属氢配合物。尽管化合物 **7.5** 和 **7.6** 的烯烃和 M—H 都是顺式的，但由于 **7.6** 的 M—C—C—H 不在同一平面上，导致 **7.5** 的插入速度是 **7.6** 的 40 倍以上。




烯烃插入的应用之一就是通过 $Cp_2ZrHCl$ 能与烯烃发生烯氢化反应[10]。末端烯烃以反马氏方向插入形成稳定的一级烷基(式 7.24)，而像 2-丁烯这样的非末端烯烃插入则形成不稳定的二级烷基，观察不到该产物(式 7.25)。这一不稳定的中间体经过 $\beta$ 消除产生 1-丁烯和 2-丁烯。1-丁烯能生成可观察到的一级烷基(式 7.25)。这是一个值得引起关注的反应，因为末端烯不如非末端烯稳定。插入反应以这种方式进行是因为在热力学上一级烷基比二级烷基更稳定，可能是因为空间位阻的原因。这种一级金属烷基物可以通过多种方法实现其功能化，相关方法我们将在第 14 章中讨论。




(7.24)




(7.25)

### 7.2.1　M—R 与 M—H 插入的对比

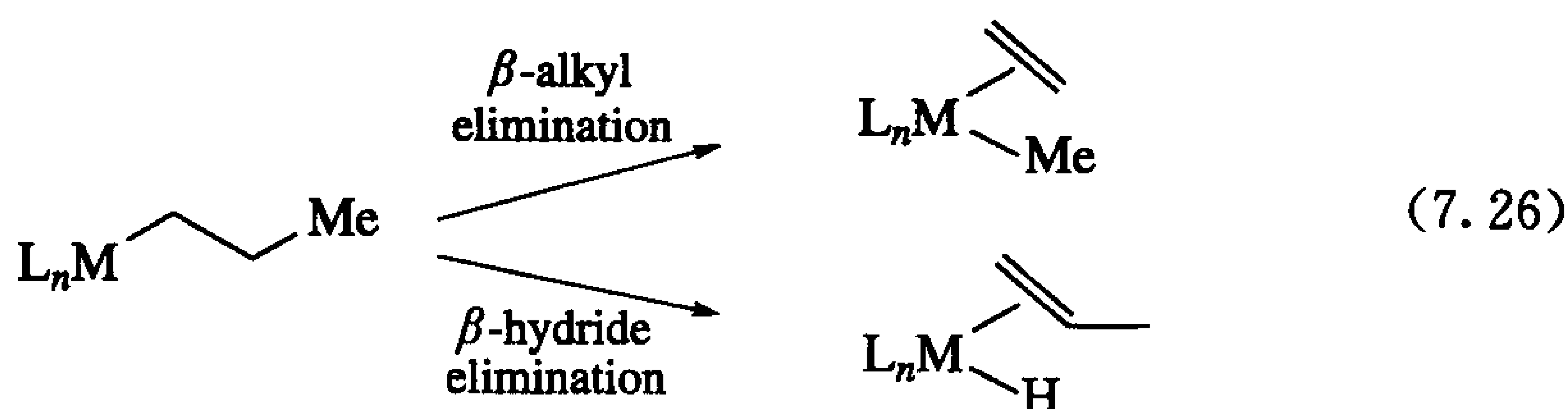
由第 6 章中我们知道，由于热力学上的原因，CO 通常只插入到 M—R 键之间，而不插入到 M—H 之间。相反，烯烃插入到 M—H 键之间是普遍的，插入到 M—R 键之间却不常见。烯烃的聚合涉及烯烃对 M—R 键的多次插入(见 12.2 节)。可是该反应热力学还是趋向于 M—R 的插入反应，这种相对罕见的情况一定是由于动力学因素。Brookhart 和 Templeton[11] 比较了乙烯插入

[$Cp^*$ {$(MeO)_3P$}$MR(C_2H_4)$]中不同 M—R 键的能垒，其中 R 是 H、Et，M 是 Rh、Co。涉及 M—H 的插入反应的能量比 M—Et 的插入反应能量要低 6～10 kcal/mol(表 7.1)。这与 H 和 Et 迁移能力的比率$k_H/k_{Et}$为 $10^6$～$10^8$ 相符。正如我们之前看到的，M—H 比 M—R 更容易发生动力学反应。这意味着烯烃比 CO 更难在 M—R 上发生动力学插入反应。再看看上述反应的逆过程(式 7.26)消除反应，可以看出在动力学上烷基上的 β 氢消除比 β 烷基消除更容易，生成热力学更稳定的产物，因此 β 烷基消除较少就不足为奇了。有些情况下，常出现能改变热力学或动力学，或者同时改变二者的特殊因素。例如，*f* 区的金属 M—R 键强度与 M—H 键相当或更强，β 氢和 β 烷基消除的产物均能观察到。

**表 7.1 R=H 和 Et 时 $Cp^*$ {$(MeO)_3P$}$MR(C_2H_4)$插入能垒比较(kcal/mol)[11]**

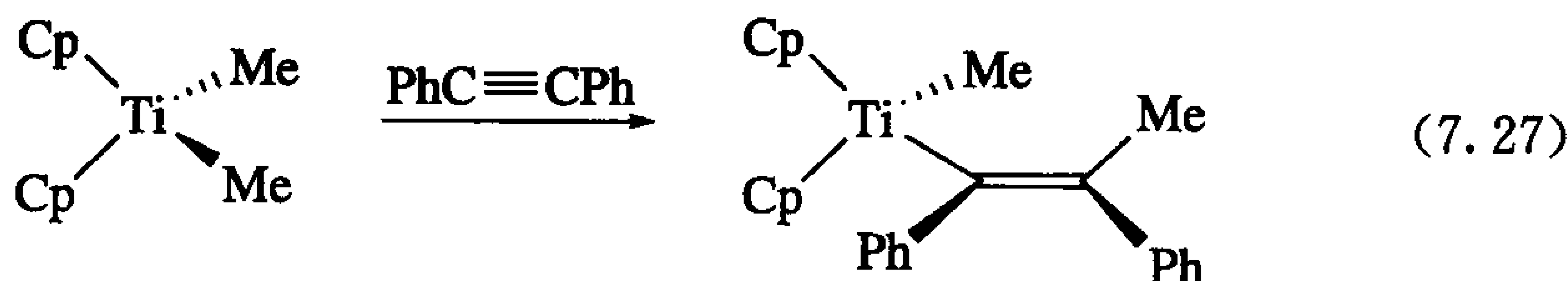
| M | R=H$^a$ | R=Et$^b$ | Difference |
|---|---|---|---|
| Rh | 12.2 | 22.4 | 10.2 |
| Co | 6～8(est.) | 14.3 | 6～8(est.) |

*a*. ±0.1 kcal/mol。
*b*. ±0.2 kcal/mol。

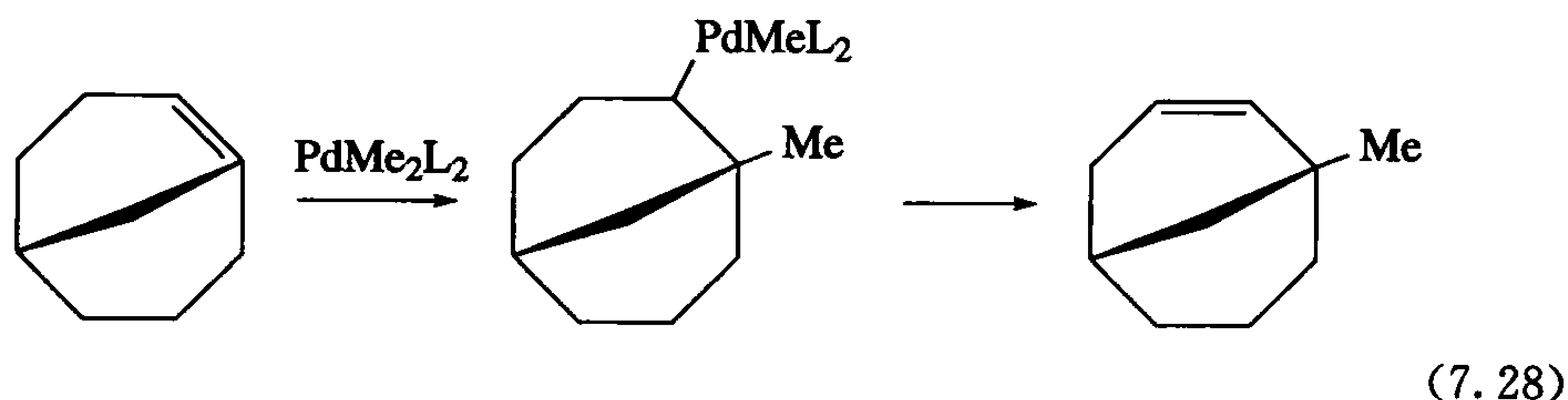



(7.26)

从式 7.27 和式 7.28 看出，其他的一些因素(如张力、烯烃)上存在有电负性取代基或者迁移到炔烃，均能导致插入反应偏向于动力学或热力学过程。

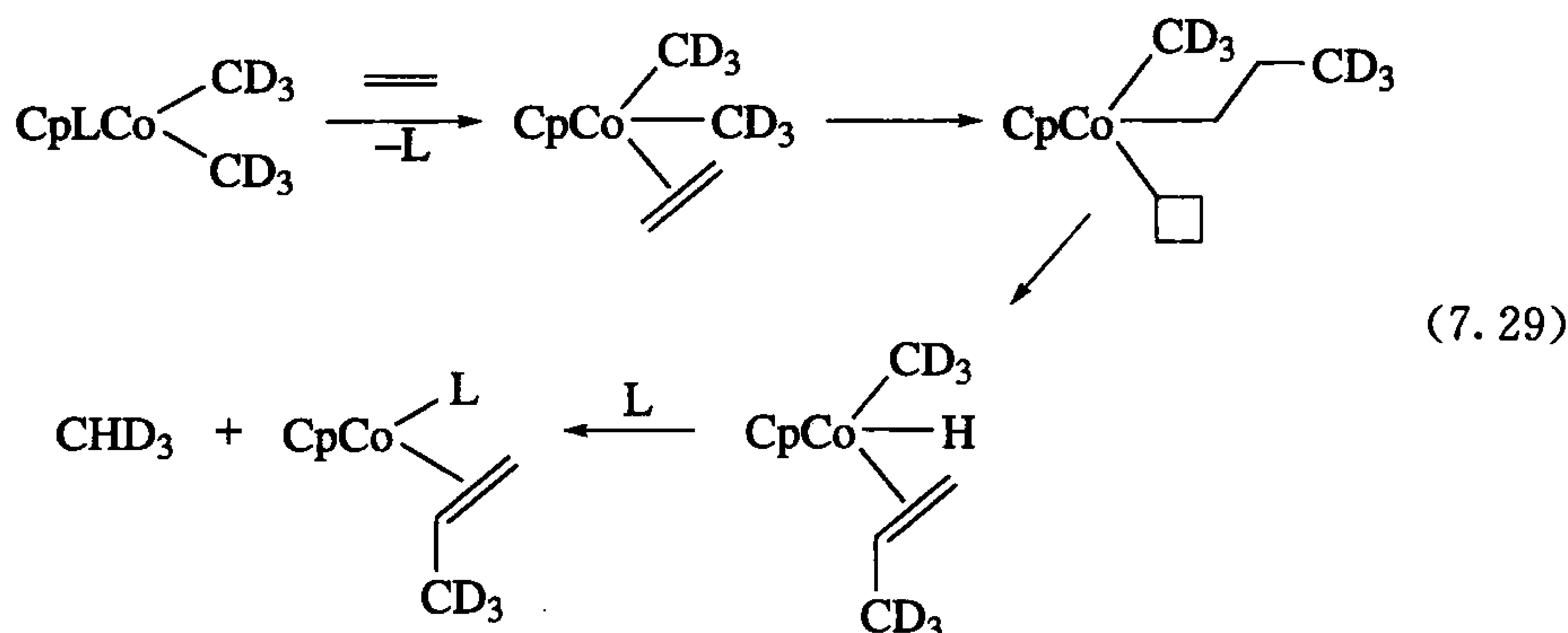



(7.27)

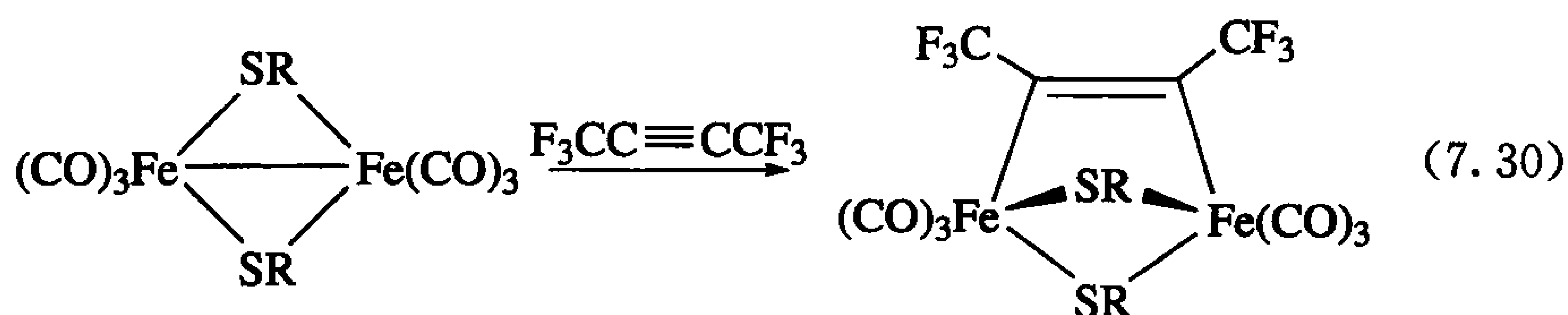



(7.28)

式 7.29 是一个乙烯插入 M—R 的例子，用氘标记法证明了其插入机理。另外，式 7.30 中是炔烃插入到 M—M 键的例子。




(7.29)

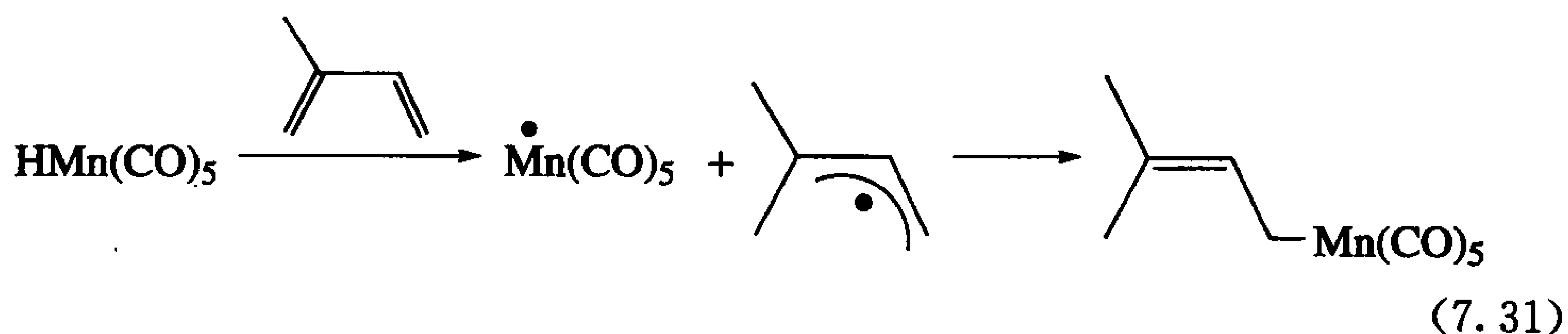



(7.30)

苯乙烯也能插入到$[Rh(OEP)]_2$ 的 M—M 键中（OEP 为八乙基卟啉）。首先，$[Rh(OEP)]_2$ 均裂成 15e 的金属自由基 •Rh(OEP)，然后对苯乙烯进行加成形成 PhCH•—$CH_2$Rh(OEP)（苯基能稳定临近的碳自由基），最后进一步生成(OEP)RhCHPh—$CH_2$Rh(OEP)。$[Rh(OEP)]_2$ 也能启动 $CH_2$=CHCOOR 的自由基光聚合。与苯乙烯的聚合类似，碳自由基中间体不断加成到丙烯酸酯上，而不是与金属重新结合。

### 7.2.2　二烯

从第 5 章的 5.2 节和 5.3 节，我们知道丁二烯、丙二烯能与各种氢化物发生 1,2-插入反应，但丁二烯也能与 $HMn(CO)_5$ 反应形成表观 1,4-插入过程。由于这种 18e 氢化物没有空轨道而且 CO 离去很慢，因此只能运用一个间接的机理来进行描述。这一过程中 H 迁移后形成 1,2-二甲基烯丙基自由基，随后它被金属捕捉到（式 7.31）。只有形成特别稳定自由基的底物才能发生反应（如 1,3-二烯→烷基自由基）。在这些例子中也能发现化学诱导动态核极化效应（CIDNP）。




(7.31)

### 7.2.3 CO/烯烃的交替插入

我们知道一些像[(phen)PdMe(CO)]$^+$的阳离子钯催化剂能使CO和乙烯发生共聚形成严格的共聚物$(CH_2CH_2CO)_n$[12]。从实用的角度出发这一聚合物是让人感兴趣的，因为它具有羰基功能团，可以对其进行有用的化学修饰。由于CO与乙烯很有规则交替插入，因此聚合反应在机理上也是非常有趣的。

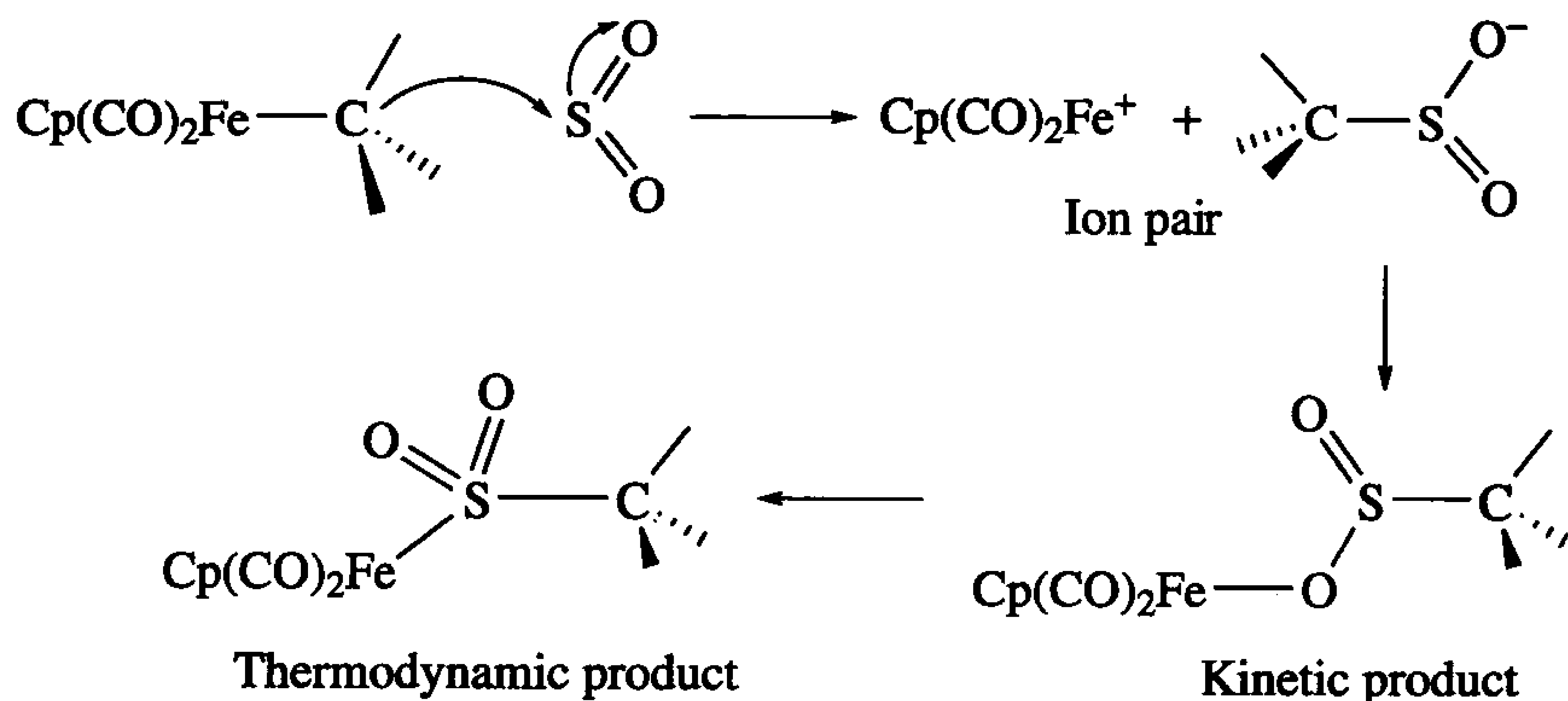


$$LPdMe(CO)^+ \xrightarrow{C_2H_4} LPd(C_2H_4)(COMe)^+ \xrightarrow{CO} LPd(CO)(CH_2CH_2COMe)^+$$

以下涉及可能不正确的插入，在7.1节中我们讨论过对于热力学反应双羰基插入是禁阻的，双烯烃插入是非常少见的，因为催化剂对CO的高亲和力和烯烃插入到M—R键的反应速率比CO慢2000倍。

## 7.3 其他插入反应

$SO_2$的S上有空轨道，是一种很好的亲电试剂，甚至能进攻18e的金属配合物。它能从金属的对位进攻金属烷基物的α碳，形成碳原子反转的烷基亚磺酸盐离子$RSO_2^-$。由于这一阴离子的负电荷多数集中在氧原子上，因此离子重组的动力学产物是通过氧连接的亚磺酸配合物就不足为奇了。此外，对于软金属通常是以热力学产物为主的，形成以硫键合的亚磺酸配合物(因为S较O更软)。这一过程包括$SO_2$的1,2-插入(如果产物中O参与成键)和1,1-插入(假如S成键)。这一机理的显著特征是不需要零电子的$SO_2$去与金属结合，不需要提供一个2e空轨道$SO_2$也能进攻18e的金属配合物。




(7.32)

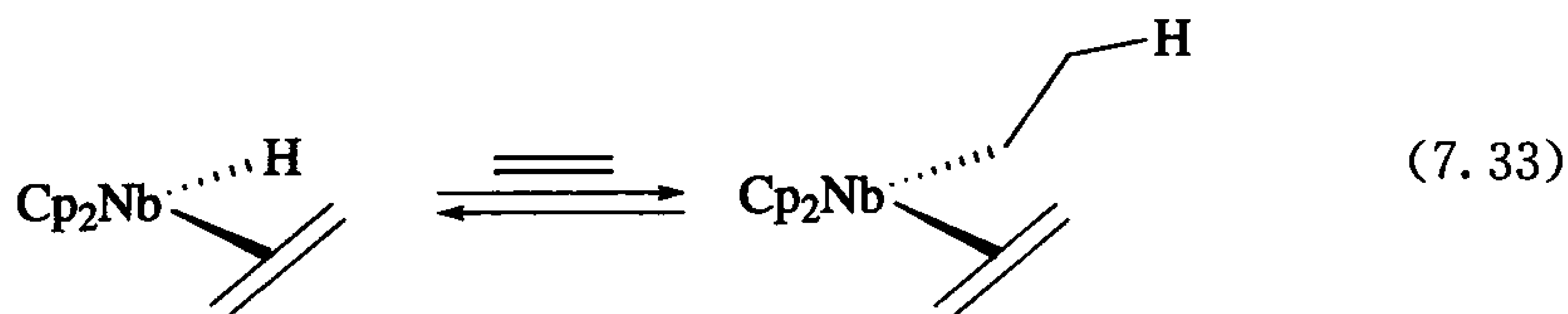
正如我们所预期的机理一样，反应活性会随着烷基的增大而减小，也会随取代基的吸电子能力的增强而减小。通过对[CpFe* (CO)L{CH₂C* H(Me)Ph}](其中Fe和C是手性的)的RS和SR构型的混合物实施交叉反应，发现有相当少的

$R$、$R$ 和 $S$、$S$ 构型的交叉烷基亚磺酸配合物存在。这一结果表明推测的离子对在反应中呆在一起，同时 Fe 阳离子中间体的立体构型保持不变。在有机溶剂中，离子成对是很常见的，溶液中离子对似乎有一个比较明确的结构形态[13a]。对于金属有机化合物，离子成对也是很常见的，它甚至能影响产物的形成[13b]。有关 $CO_2$ 的插入我们将在第 12.3 节中讨论。

## 7.4　α、β、γ 和 δ 消除

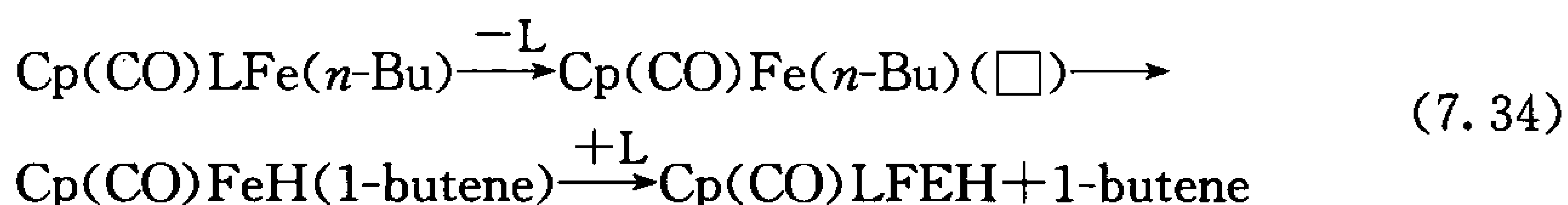
### 7.4.1　β 消除

β-H 消除是 1,2-插入的逆反应，它是含 β-H 的金属烷基化物的主要分解途径。反应中金属必须有一个 2e 空轨道，同时也必须要求 M—C—C—H 大致上是顺式共面结构[9a]，这有利于 β-H 接近金属。这一过程中的一个复杂特征是烯烃通常能再次插入到 M—H 键之间，引发烯烃或者烷基金属的异构化，正如我们在 7.2 节中讨论过的锆氢化合物。β-H 消除产生的烯烃通常很少在最终产物中依然与金属配位，通常它被最初从金属上解离而释放一个 2e 空轨道的配体或者反应体系中的一些其他的配体所取代。很少能直接观察到烷基和烯烃的金属氢化物[9b]。




(7.33)

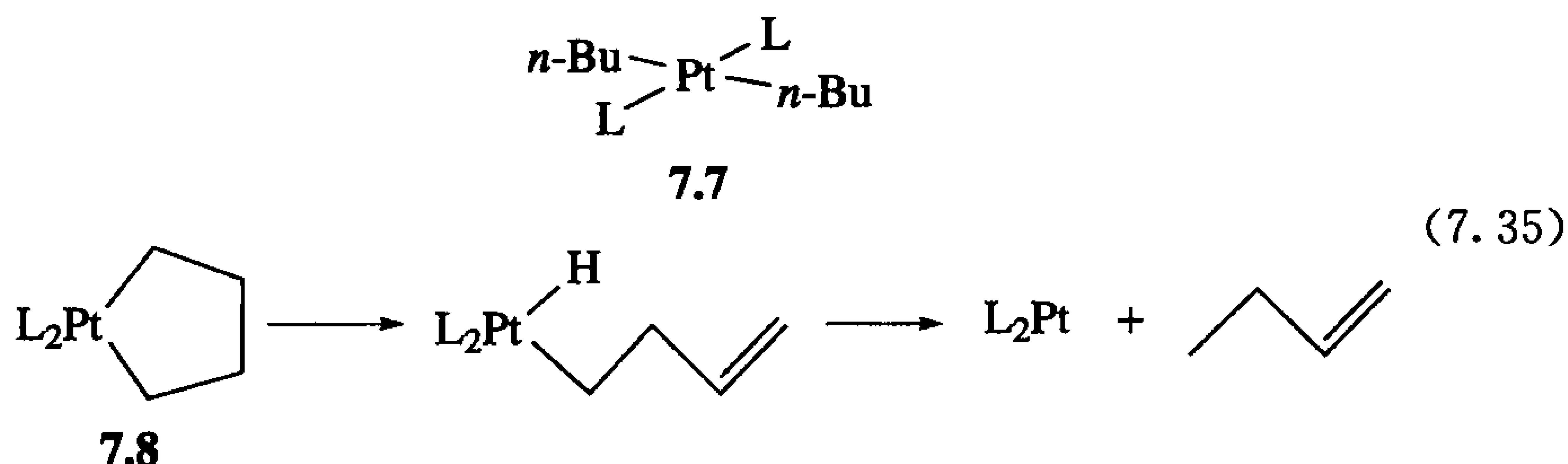
一个 18e 配合物必须失去一个配体为消除反应提供一个位置(式 7.34)，这一过程可以是决速步骤，也可以不是决速步骤。在所有情况下，加入适量的配体均能通过猝灭空位点而抑制消除反应。只有当消除反应本身是决速步骤时，我们才可以观察到 H 和 D 消除反应的动力学同位素效应。我们可以通过比较 $L_nMC_2H_5$ 和 $L_nMC_2D_5$ 中 H 和 D 的消除反应速率来研究动力学同位素效应对消除反应的影响。同位素效应的出现($k_H > k_D$)表明在速度控制步骤中 C—H(D)键的断裂是非常重要的。



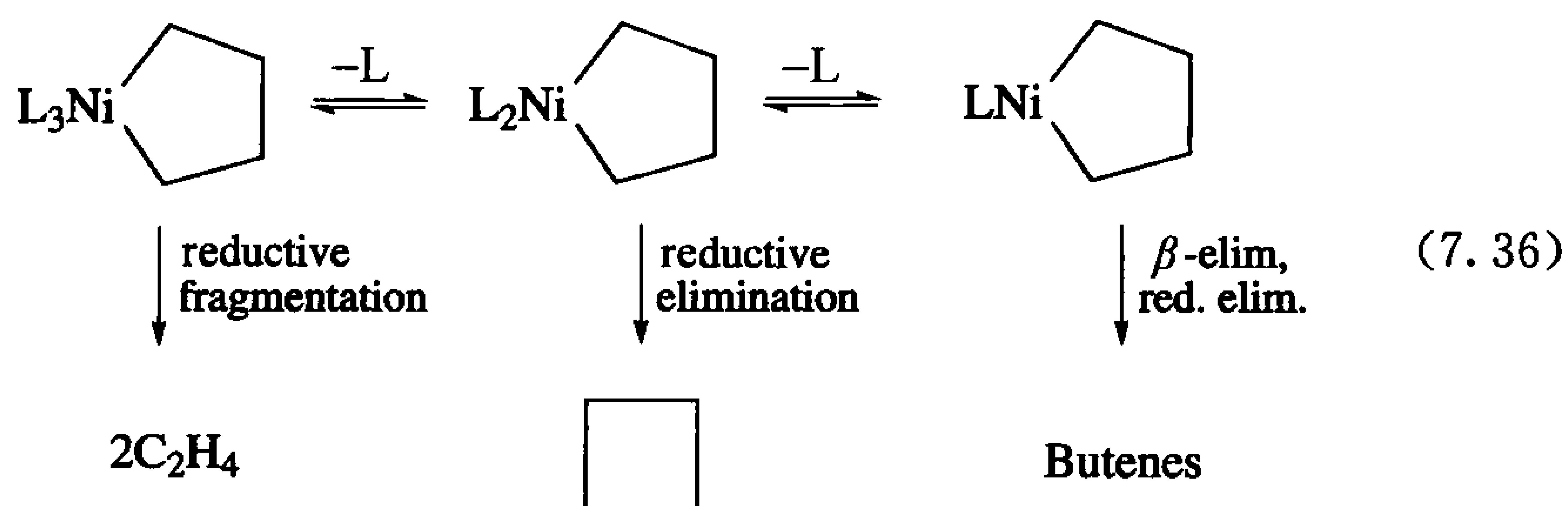
$$\mathrm{Cp(CO)LFe(}n\text{-}\mathrm{Bu)} \xrightarrow{-L} \mathrm{Cp(CO)Fe(}n\text{-}\mathrm{Bu)(\square)} \longrightarrow$$
$$\mathrm{Cp(CO)FeH(1\text{-}butene)} \xrightarrow{+L} \mathrm{Cp(CO)LFEH + 1\text{-}butene} \quad (7.34)$$

16e 配合物有一个 2e 空轨道可用，除了 Pd(II)、Pt(II)配合物以外，它们趋向于避免 18e 构型。Yamamoto[14] 发现 *trans*-[$PdL_2Et_2$]配合物(L＝三级膦配体)趋向于直接从起始的 16e 配合物经 18e 过渡态发生 β 消除而分解。膦配体的解离通常要求 β 消除发生在 $d^8$ 金属烷基上，如[$PtL_2Bu_2$](**7.7**)[15]。环状金属配合物 **7.8**

的β消除比金属配合物**7.7**慢了$10^4$倍，可能是在反应**7.8**中M—C—C—H很难实现共面。



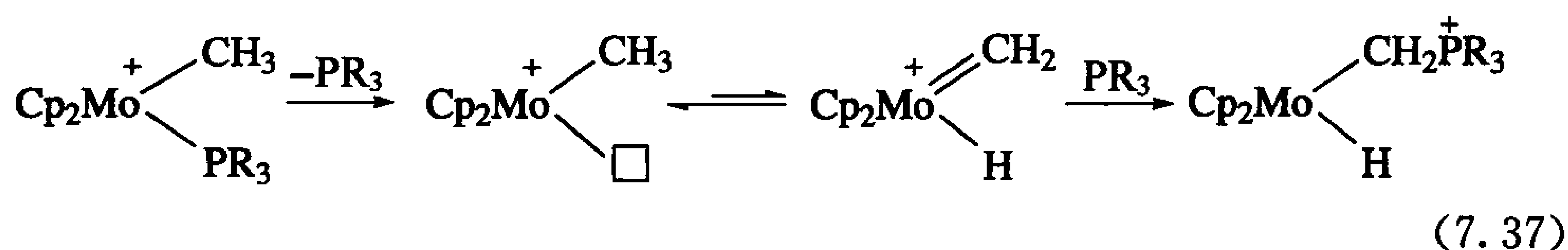

Grubbs[16]研究了类似的Ni配合物在膦配体过量和不过量情况下的反应，发现反应中有三种分解途径，每一种途径分别形成14e、16e、18e不同的中间态（式7.36）。



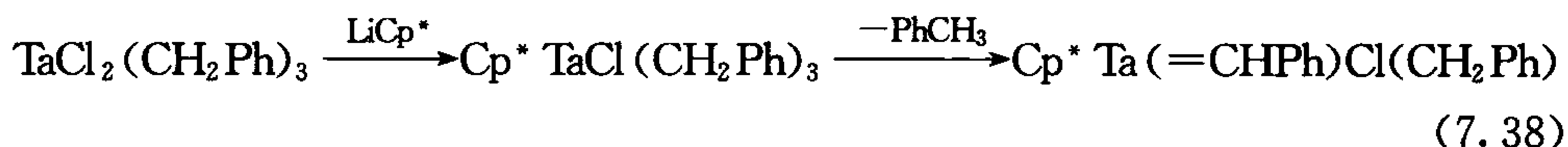

烷氧配合物容易发生β消除形成酮或者醛，这就解释了为什么碱性异丙醇能将金属卤化物还原成金属氢化物，同时形成丙酮。另外，氨基化物或者胺类化合物也能发生β消除[17]，但是速度较慢。

### 7.4.2 α消除

α消除在烷基化合物中最为普遍，它是1,1-插入的逆反应（如式7.8）。如果烷基上没有β氢，那么α位、γ位或者δ位的C—H键就可能发生断裂。最简单的例子就是甲基，它没有β氢，只能发生α消除形成亚甲基氢化物。β消除形成的烯烃比较稳定，因此它能从金属上离解，而α消除形成的亚烷基配体其游离态很不稳定，因此它不能离解。相比较，新生成的亚甲基金属氢配合物没有原料中的甲基配合物稳定。因此反应中α消除能形成中间产物，但很少以游离的形式存在。就这一反应而言，α消除过程的特征不如β消除明显。我们甚至在研究Mo和Ta的烷基消除中发现，在同时含有α氢和β氢的消除反应中α消除比β消除要快$10^6$倍[18]。在一些反应中，配位不饱和的甲基配合物能与卡宾金属氢化物在平衡中共存[19]，有时可以通过亲核进攻卡宾碳，或者用第二个分子的烷基发生还原消除去除氢来捕捉卡宾金属氢化物的存在。

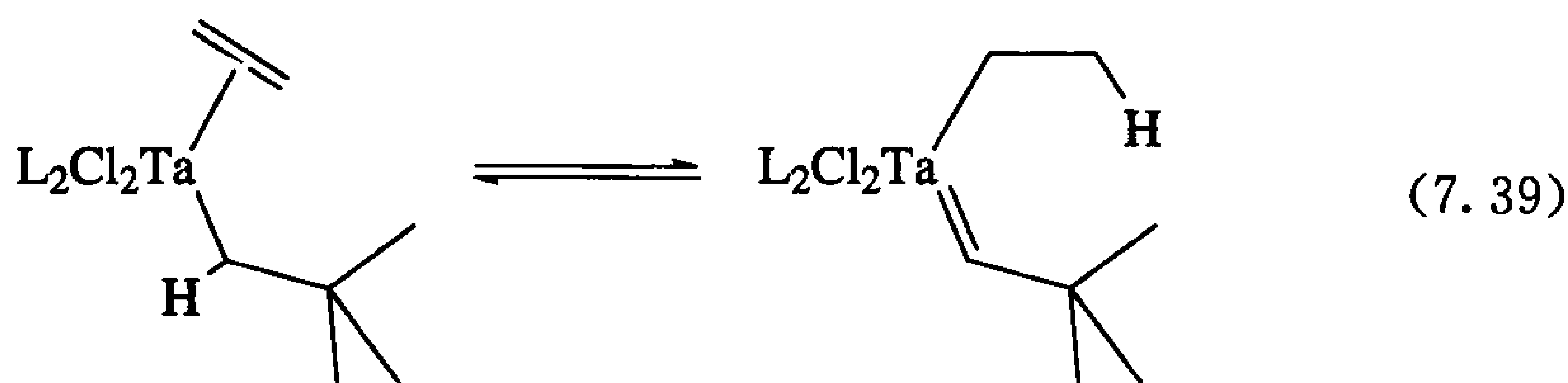



(7.37)




(7.38)

值得注意的是，Schrock[20]发现 Ta 配合物能发生 $\alpha$ 消除和 $\beta$ 消除相竞争的反应，两种消除产物都能通过 NMR 检测到。

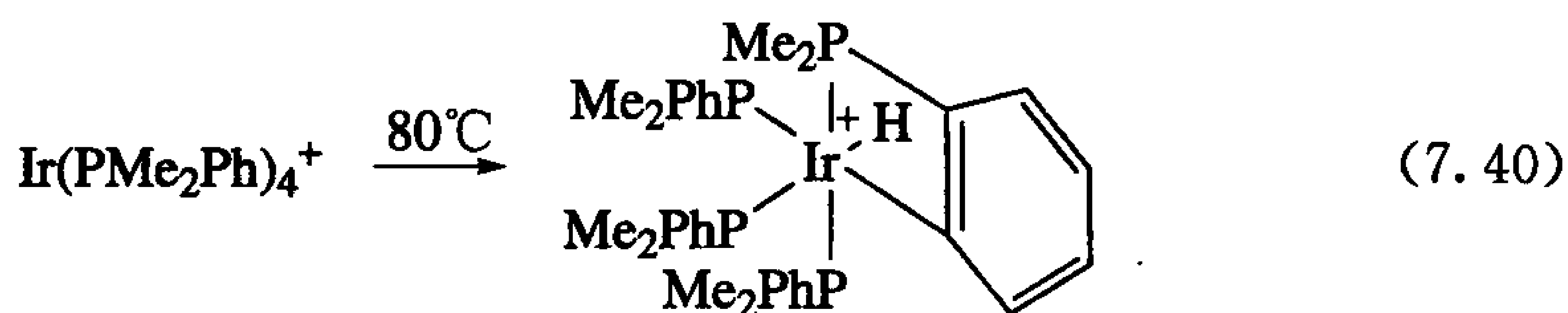



(7.39)

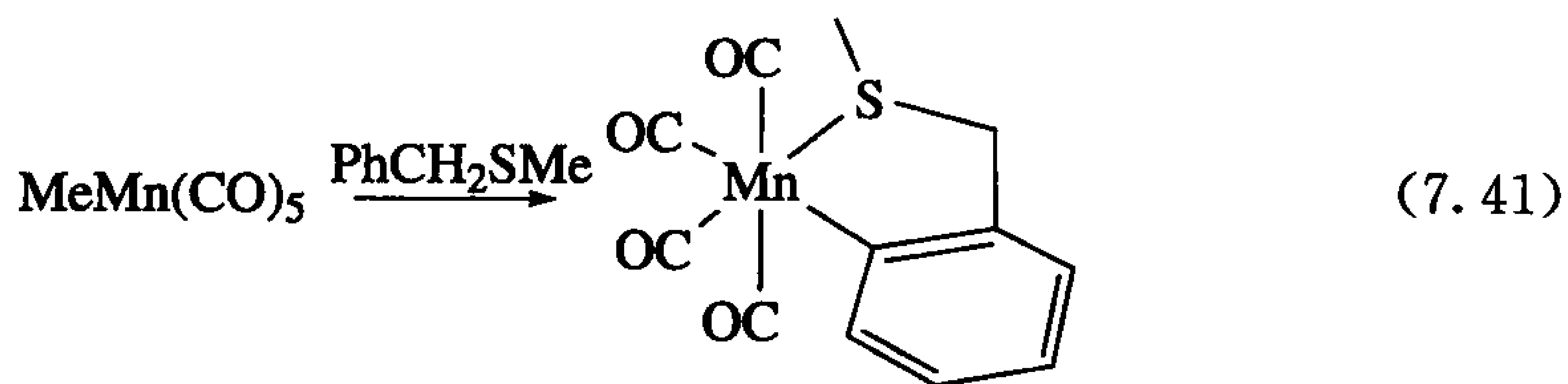
杂原子的存在能够更好地稳定卡宾中间体(11.1 节)，因此在涉及杂原子的反应中更趋向于发生 $\alpha$ 消除而不是 $\beta$ 消除(式 3.4)。

### 7.4.3　其他类型的消除反应

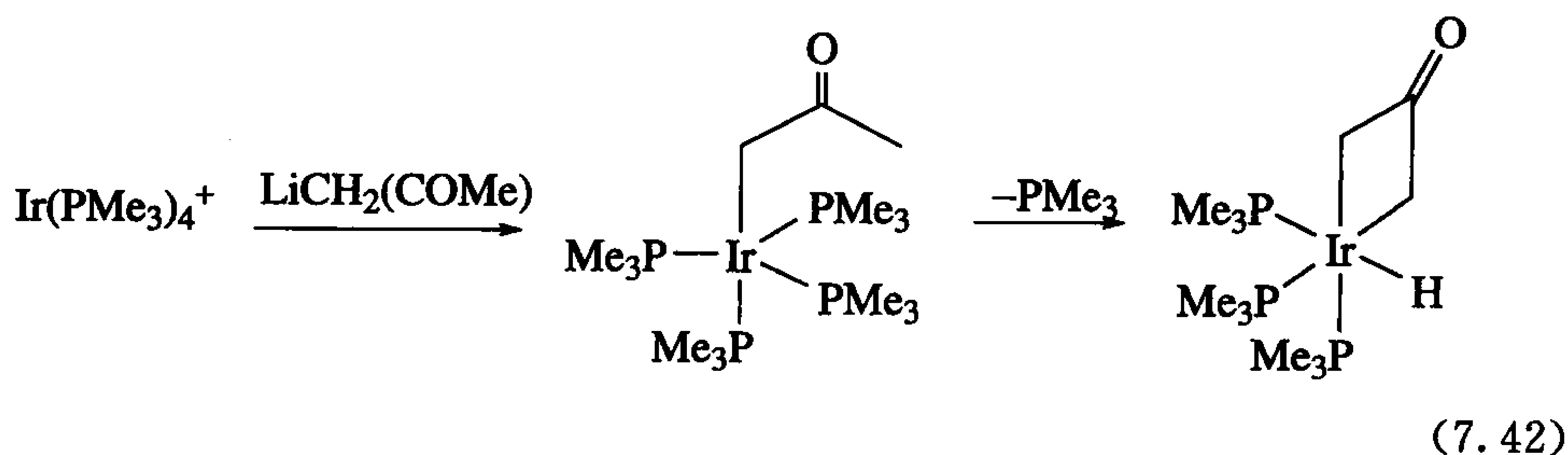
除烷基以外，有很多不含 $\beta$ 氢而含有 $\gamma$ 氢和 $\delta$ 氢的配体也能发生 $\gamma$ 消除或 $\delta$ 消除形成环状产物(式 7.40～7.42)。




(7.40)

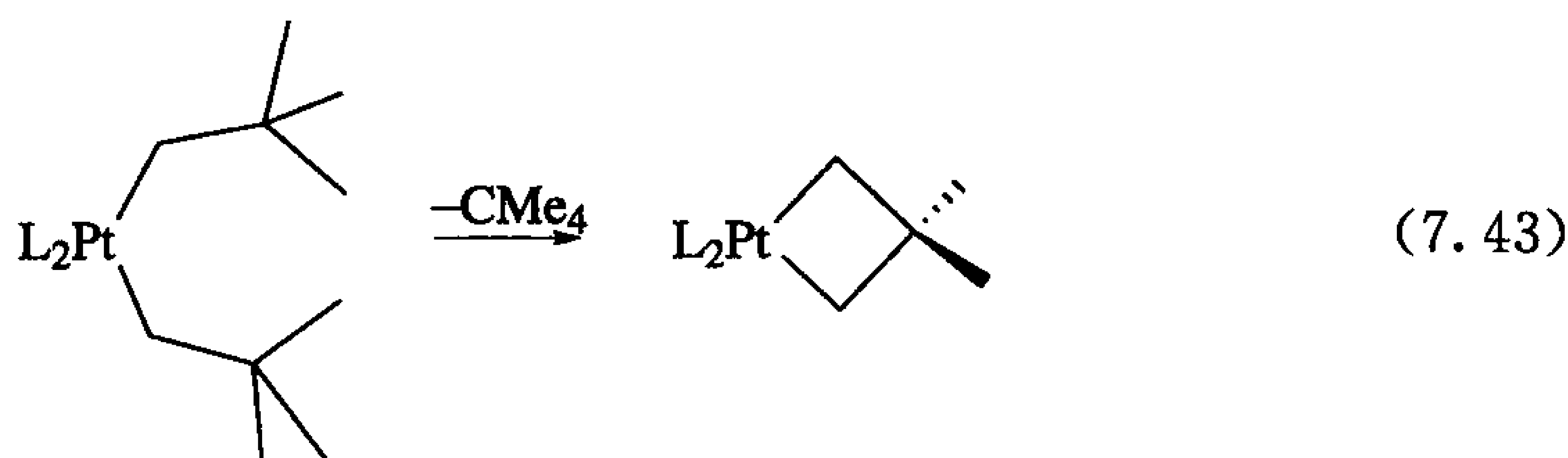



(7.41)

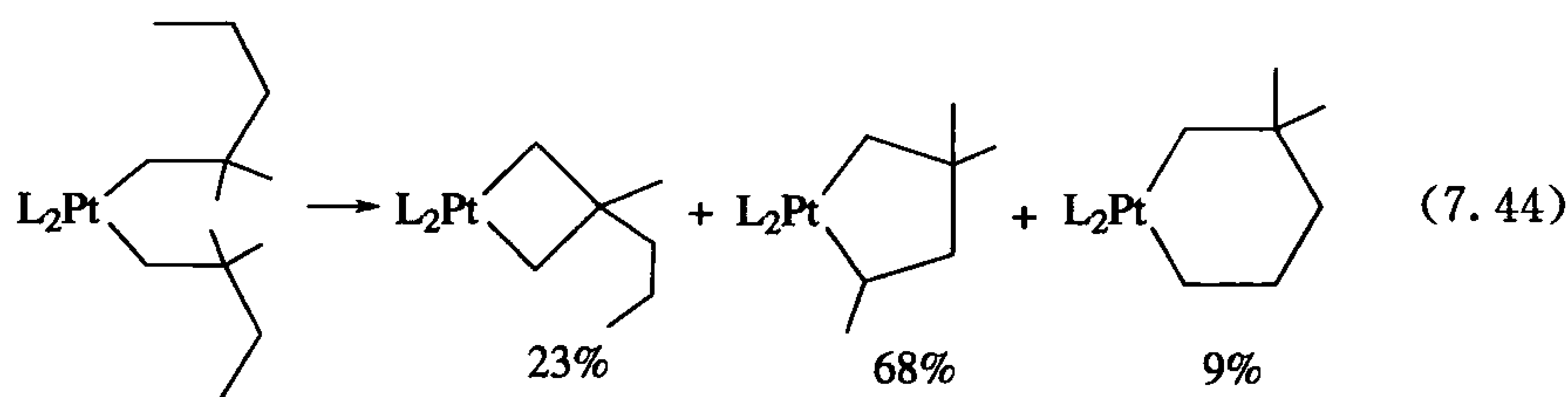



(7.42)

新戊基铂配合物易发生 $\gamma$ 消除(式 7.43),与此相比 Ta 配合物则易发生 $\alpha$ 消除(式 7.39)。由此我们可以推测二者的反应机理是不同的。如在 Ta 的例子中,$\sigma$ 键的复分解是可能的,其中一个烷基中被活化的 $\alpha$-H 被另外一个烷基去质子化,而不发生 C—H 的氧化加成。C—H 的氧化加成对低价铂来说更容易进行。式 7.44 是一些有 $\gamma$、$\delta$ 以及 $\varepsilon$ 消除反应的例子。




(7.43)




(7.44)

- 诸如 CO 的 $\eta^1$ 配体易发生 1,1-插入反应;诸如 $C_2H_4$ 的 $\eta^2$ 配体易发生 1,2-插入反应。每个反应中 X 配体都从 M 迁移到 L 上。
- 动力学上 X=H 的插入反应比 X=R 的有利,但对于 CO,M—H 的插入反应在热力学上是不利的(见 7.1 节和 7.2 节)。

## 参考文献


[1] Derecskei-Kopvacs, D. S. Marynick, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 2078, 2000.

[2] K. Fukumoto, H. Nakazawa, *J. Organometal. Chem.* **693**, 1968, 2008.

[3] M. Rubina, M. Conley, V. Gevorgyan, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 5818, 2006.

[4] Z. X. cao, S. Q. Niu, M. B. Hill, *J. Phys. Chem. A* **104**, 7324, 2000.

[5] S. A. Macgregor, G. W. Neave, *Organometallics* **23**, 891, 2004.

[6] F. Ozawa, H. Soyama, H. Yanagihara, I. Aoyama, H. Takino, K. Izawa, T. Yamamoto, A. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 3235, 1985.

[7] J. Q. Yu, J. B. Spencer, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 5257, 1997.

[8] R. H. Crabtree, *New. J. Chem.* **27**, 771, 2003.

[9] (a) B. M. M. Wheatley, B. A. Keay, *J. Org. Chem.* **72**, 7253, 2007. (b) K. Umezawa-Vizzini, T. R. Lee, *Organometallics* **23**, 1448, 2004.

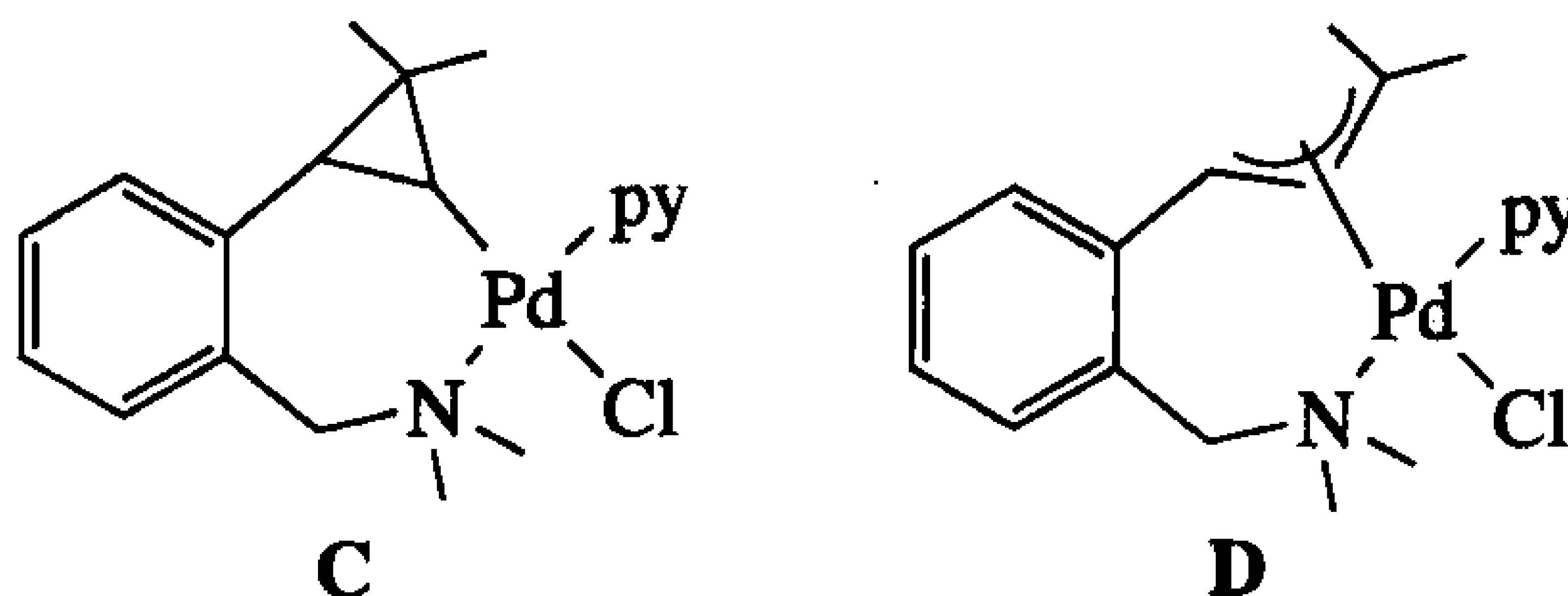
[10] Y. H. Zhang, R. J. Keaton, L. R. Sita, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 8746, 2003.

[11] L. Luan, P. S. White, M. Brookhart, J. L. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 8190, 1990.

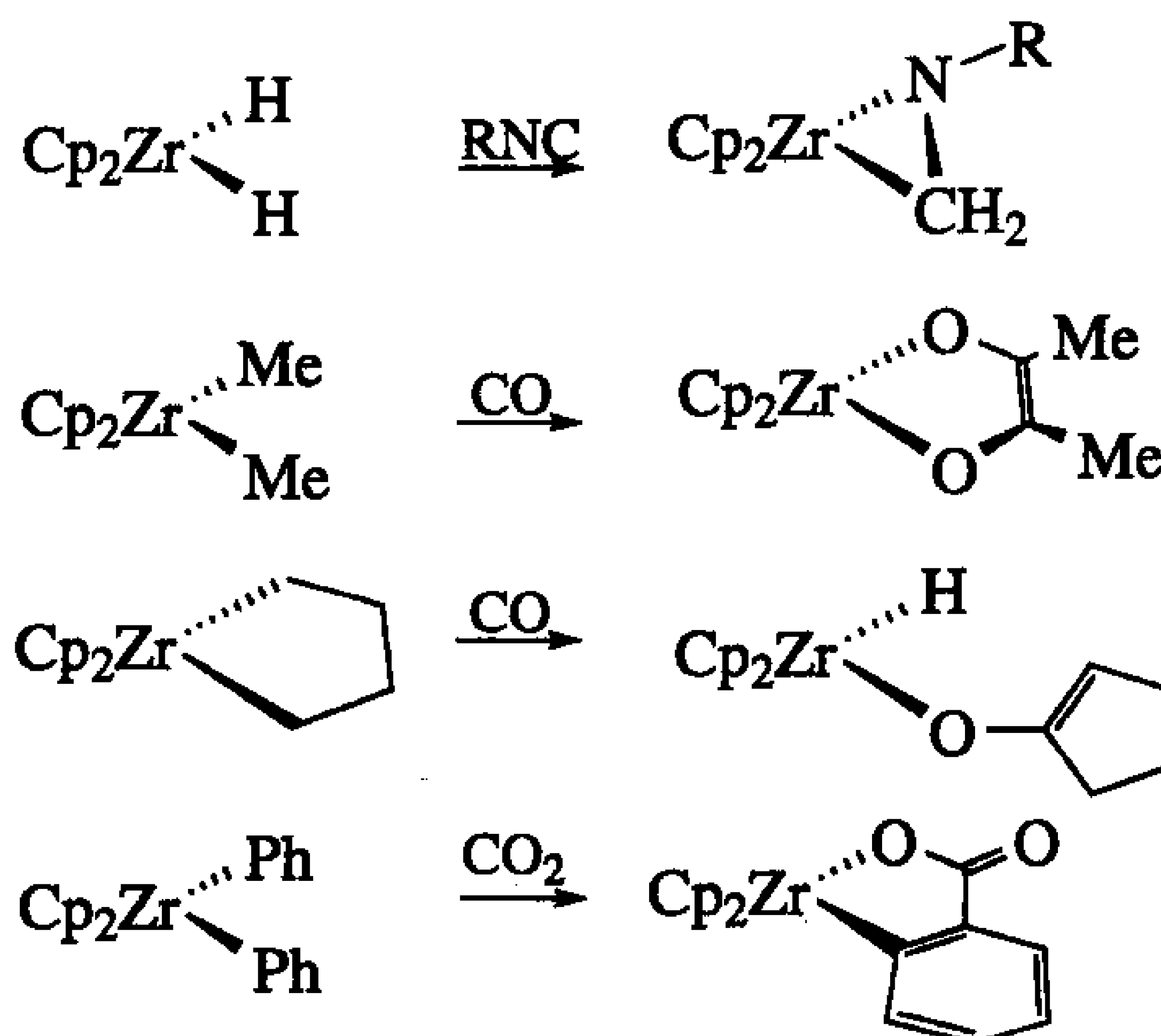
[12] C. C. Lu, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 5272, 2002.
[13] (a) A. Macchioni, *Chem. Rev.* **105**, 2039, 2005. (b) L. N. Appelhans, D. Zuccaccia, A. Kovacevic, A. R. Chianese, J. R. Miecznikowski, A. Macchioni, E. Clot, O. Eisenstein, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 16299, 2005.
[14] F. Ozawa, T. Ito, A. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 6457, 1980.
[15] J. Zhao, H. Hesslink, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 7220, 2001.
[16] R. H. Grubbs, A. Miyashita, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 7418, 1978.
[17] J. Louie, F. Paul, J. F. Hartwig, *Organometallics* **15**, 2794, 1997.
[18] R. R. Schrock, S. W. Seidel, N. C. MoschZanetti, K. Y. Shih, M. B. Odonoghue, W. M. Davis, W. M. Reiff, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 11876, 1997.
[19] D. H. Hamilton, J. R. Shapley, *Organometallics* **19**, 761, 2000.
[20] R. R. Schrock et al., *Organometallics* **1**, 481, 1982.

## 练　习　题

1. 推测下列反应产物的结构(如果能够发生反应):(1) $CpRu(CO)_2Me+PPh_3$;(2) $Cp_2ZrHCl$+butadiene;(3) $CpFe(CO)_2Me+SO_2$;(4) $Mn(CO)_5CF_3+CO$。
2. $Me_2NCH_2Ph$ 和氯化钯反应得到 **A**,然后 **A** 与 2,2-二甲基环丙烯、吡啶反应得到 **C** 和 **D** 的混合物,请推测 **A** 的结构并解释发生了什么反应?为什么用 $Me_2NPh$ 代替 $Me_2NCH_2Ph$ 时却不能得到类似 **A** 的产物,为什么 **A** 不能插入烯烃?




3. $TiMe_4$ 热解时有乙烯和甲烷产物生成,请解释其原因。
4. 写出下列反应的机理:



5. *trans*-$PdAr_2L_2$(**A**，Ar=*m*-tolyl，L=$PEt_2Ph$)和 MeI 反应生成 75%的间二甲苯(**B**)和 25%的 3,3′-二甲苯(**C**)，请解释这些产物是怎么形成的，并列出反应过程中形成了哪些含钯产物。在 $d_0$-$PdMeIL_2$(**D**)存在下，用 $CD_3I$ 代替 MeI 进行上述反应，反应得到 $d_0$间二甲基-和 $d_3$-间二甲苯(**B**)。**A** 也可以和 **D** 反应得到 **B** 与 **C**。上述第二个反应结果从机理上说明了什么？
6. 在 $[Cp^*Co\{P(OMe)_3\}Et]^+$结构中，金属与乙基的 β-H 有一个抓氢键作用，请画出其结构？它能催化乙烯反应形成多聚乙烯，请问反应是如何发生的？$RhCl_3$/EtOH 以及其他后过渡金属体系通常催化乙烯二聚形成丁烯混合物，请写出反应机理？请解释上述两个体系有何不同？
7. 设计一个不能发生 β 消除的烷基配体(不要列举教材中出现过的，尽可能原创)。再设计一个配体，可以是烷基或芳基，该配体不能发生 β 消除，但是有可能会发生 β-C—C 键断裂，并写出断裂后的产物。
8. 假设存在下列平衡：

$$L_nM(Me)(CO) \rightleftharpoons L_nM(COMe)(solv)$$

   如何通过改变 L、M 和溶剂使反应平衡朝右边进行或朝左边进行？
9. 在加热 *trans*-$PtCl(CH_2CMe_3)\{P(C_5H_9)_3\}_2$时得到 1,1-二甲基环丙烷。请问反应的可能机理以及反应过程中可能形成什么样的含 Pt 产物？如果用—$CH_2Nb$(Nb=1-norbornyl)代替新戊基，反应则形成 $CH_3Nb$，请问反应还有可能形成哪些金属配合物？
10. 在单核金属配合物中，对于亚乙基氢化物 $L_nM(=CHCH_3)H$，经常会观察到 β 消除反应，而不是 α 消除；而对于簇合物，如 $HOs_3(CO)_{10}(Et)$，则发生 α 消除得到桥联亚乙基化合物 $H_2Os_3(CO)_{10}(\eta^1,\mu^2\text{-}CHCH_3)$，请问为什么？
11. 7.1 节中提到有三个可能的因素能加速 CO 的插入反应：空间位阻、路易斯酸、氧化；对于每一个因素，在下列不同情况下是不是都能加速反应的总速率？(1)一级反应；(2)二级反应；(3)介于二者之间；(4)如式 7.12 中的表观插入。

# 第 8 章　亲核、亲电加成和攫取反应

在还原消除或迁移插入过程中，金属所催化的两组分反应都必须与金属配位。相反，这一章中我们将讨论金属是如何激活不饱和配体，以使其他的反应物能直接进攻该配体，而在这一过程当中反应物不事先与金属成键。

反应中进攻试剂通常不是亲电体就是亲核体。如果金属部分 $L_nM$ 是一个弱的 $\pi$ 碱或一个好的 $\sigma$ 酸，如金属配合物有正电荷或连有吸电子配体，则利于发生亲核进攻。配合物中的一个配体 L′的电子云密度降低，亲核体(如 LiMe、$OH^-$ 等)能对其进行进攻。

如果金属是一个弱的 $\sigma$ 酸或者一个强的 $\pi$ 碱，如配合物带负电荷，低氧化态或者配体 L 是一个好的电子给予体，则有利于发生亲电进攻。配体的电子云密度通过反馈作用而增强，导致它更容易受到亲电体 $E^+$($H^+$、MeI 等)的进攻。

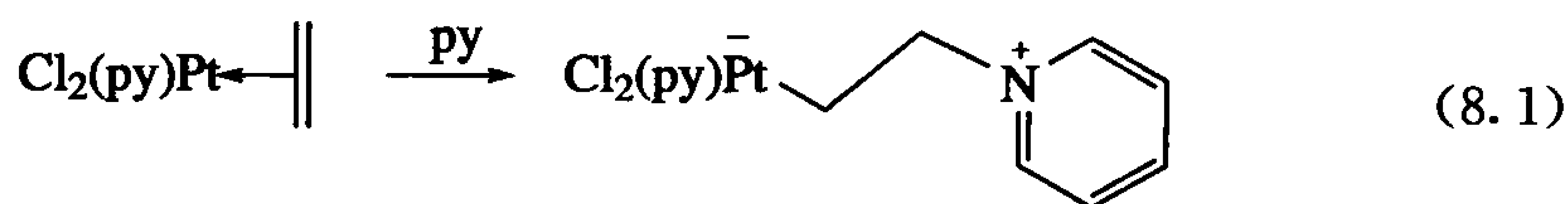
亲电、亲核两种类型的进攻都能在反应中找到。通过在反应物与 L′之间形成一个共价键，使反应物连接到配体上。这样修饰过的新配体会附在金属上，我们把这一类反应称为加成反应。当反应中加入的亲电体为质子时，反应通常被视为酸质子化反应。

另外，反应物能从配体 L′上剥离一个片段，甚至能剥离整个配体，在这种情况下，修饰过的反应物会离开金属配位层，这一过程我们称之为攫取。亲核体攫取阳离子碎片，如 $H^+$、$Me^+$，而亲电体攫取阴离子碎片，如 $H^-$、$Cl^-$。当亲核体攫取 $H^+$ 时，我们通常认为该反应是碱脱质子过程。通常有亲电体参与的反应会在配合物上产生正电荷，随后可以被亲核试剂进攻。这里我们可以参考式 8.17 的反应作为例子，加成的逆过程参见式 8.10。

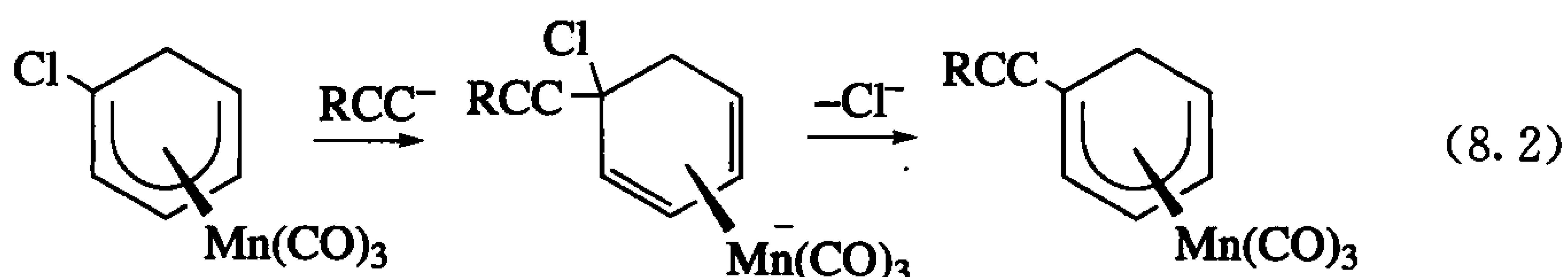
式 8.1～8.9 列举了一些具体的反应实例。在式 8.1 和式 8.2 中，亲核体的加成趋向于减少配体的齿合度，因为它能从加成反应所发生的碳上取代金属。在式 8.2 中，$\eta^5$-$L_2X$ 配体转化成 $\eta^4$-$L_2$ 型配体，使金属配合物的净电荷数减一，而价电子数不变。一般而言，该过程中一个 $L_nX$ 配体转化成一个 $L_n$ 配体，一个 $L_n$ 配体转化成一个 $L_{n-1}$ 配体。相反，亲电试剂的加成能增加配体的齿合度(式 8.6 和式 8.7)。发生在配体上的亲电进攻会引起该配体上电子的缺乏，从而需要金属上孤电子对的进攻来补偿。例如，在式 8.7 中 $\eta^4$-$L_2$ 型二烯配体变成了 $\eta^5$-$L_2X$ 型戊二烯基配体。与此同时配合物会增加一个净正电荷，但整个过程的电子数不会改变。一般而言，该过程中一个 $L_nX$ 配体转化成一个 $L_{n+1}X$ 配体，一个 $L_nX$ 配体转化成一个 $L_{n-1}$ 配体。式 8.3 和式 8.4 列举了 $H^+$ 的亲核攫取反应，这是一个简单配体

的去质子化。用碘化物从 Pt(VI)上发生甲基正离子的亲核攫取反应是还原消除机理中(图 6.2)的关键步。

1. 亲核加成[1]




(8.1)

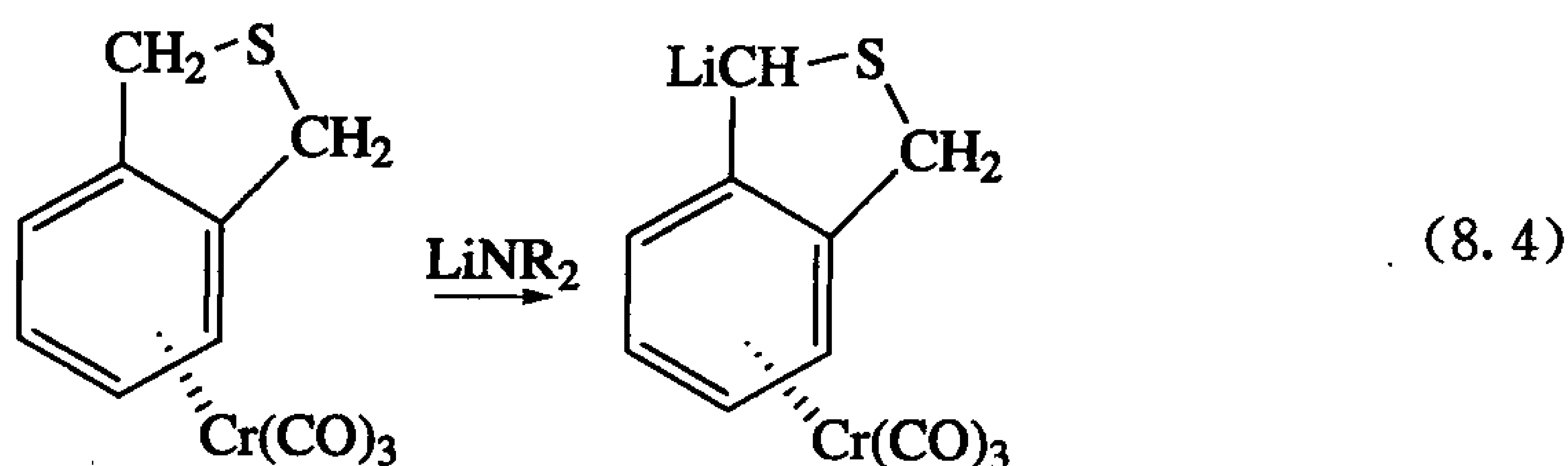



(8.2)

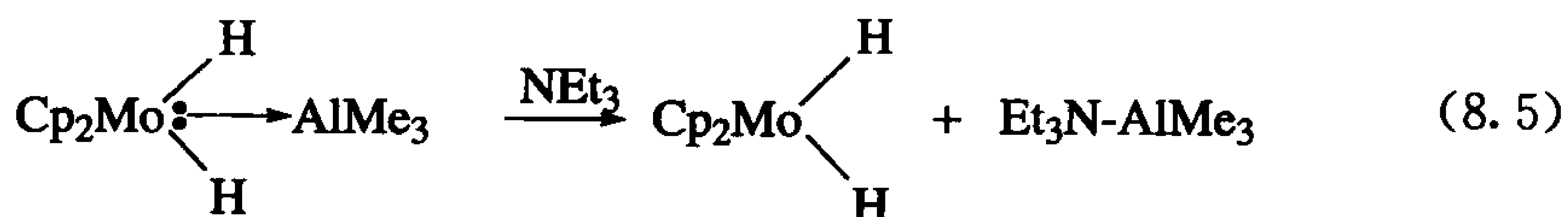
2. 亲核攫取[2]




(8.3)

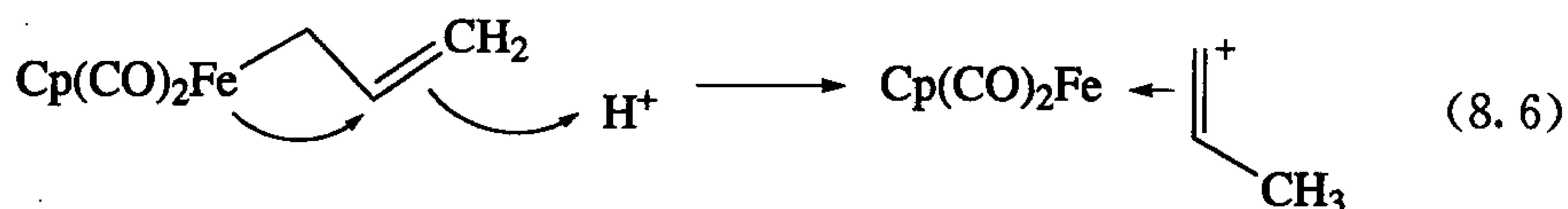



(8.4)

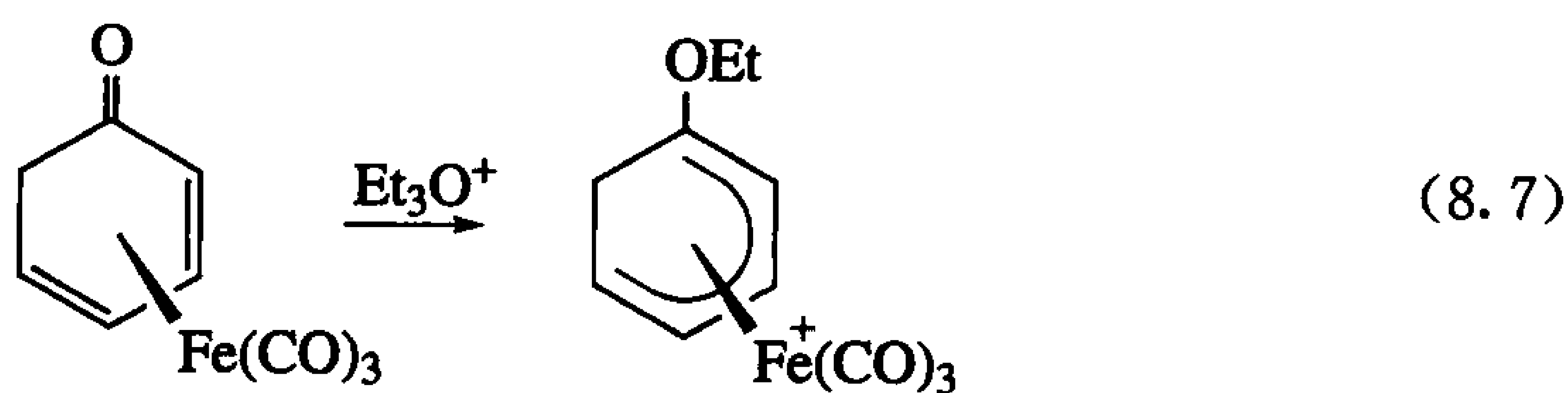



(8.5)

3. 亲电加成[3]




(8.6)

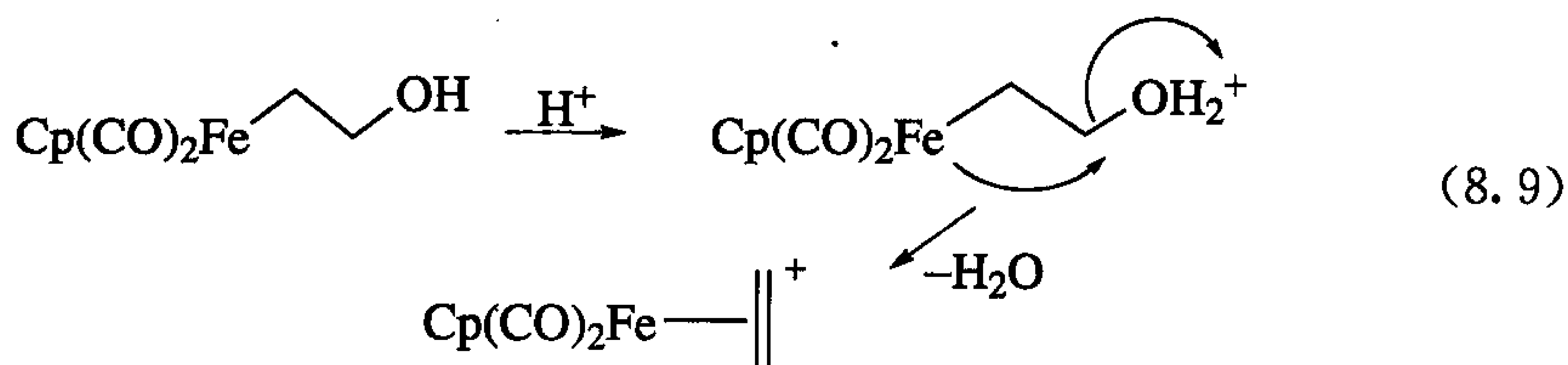



(8.7)

4. 亲电攫取[4]



$$Cp^*(CO)_2FeH+[Ph_3C]BF_4 \longrightarrow Cp^*(CO)_2Fe\text{-}F\text{-}BF_3+Ph_3CH \quad (8.8)$$




(8.9)

我们通常也能观察到反应发生在金属上而不是配体上的例子。就亲核体而言，这是一个简单的缔合取代，它能取代多烯。如果最初金属配合物为 16 电子，那么进攻可能直接发生在金属上。如果是 18 电子的配合物，首先，必须离去一个配体才能发生直接进攻金属的反应。因此，如果是 18 电子的金属配合物，亲电体更趋向于进攻配体而不是金属。在式 8.1 的例子中，吡啶是一个潜在的两电子配体，但它不会进攻金属，因为 Pt(II)一般不易形成 18 电子配合物。正如我们所看到的通过对配体的进攻，亲核体没有增加金属的电子数。

对于亲电进攻，情况却不一样。一个 0 电子亲电试剂，无论它是进攻金属还是配体，都不会增加金属的电子数。因此，甚至对于 18 电子的配合物(除 $d^0$ 配合物以外，因为它没有孤电子对)，亲核进攻金属也是一种可能的途径。当然，像 $Ph_3C^+$ 这种空间位阻大的亲电体，由于位阻会影响它直接进攻金属。因为这种亲电反应缺乏选择性，所以其用途不大。

单电子的有机自由基反应物也能发生加成和攫取反应，但对这些反应的理解较少。自由基加成及攫取反应只是一个较大反应当中的一个部分，且反应过程中产生自由基并迅速发生反应(如 16.2 节)。

亲核体对金属的进攻在第 4 章取代反应中讨论过。在第 6 章的氧化加成反应中我们也学习了亲电体和自由基对金属的进攻。

## 8.1　对 CO 的亲核加成

CO 与低 $\pi$ 碱度的金属配位时，共碳原子对亲核进攻非常敏感[5]。在这一结构中，因为 L 对 M 的 $\sigma$ 电子给予无法通过 M 对 L 的反馈作用来得到补偿，所以 CO 的碳是带正电荷的，同时 CO 的 $\pi^*$ 轨道为亲核进攻而打开。有机锂亲核试剂将金属羰基转化为相应的阴离子酰基。这一负电荷使得酰基容易发生亲电加成形成 Fischer 卡宾(杂原子稳定化的)配合物(**8.1**)。

$$Fe(CO)_5 \xrightarrow{LiNEt_2} (CO)_4Fe{=}C(NEt_2)(OLi) \xrightarrow{Me_3O^+} (CO)_4Fe{=}C(NEt_2)(OMe) \quad (8.10)$$


8.1

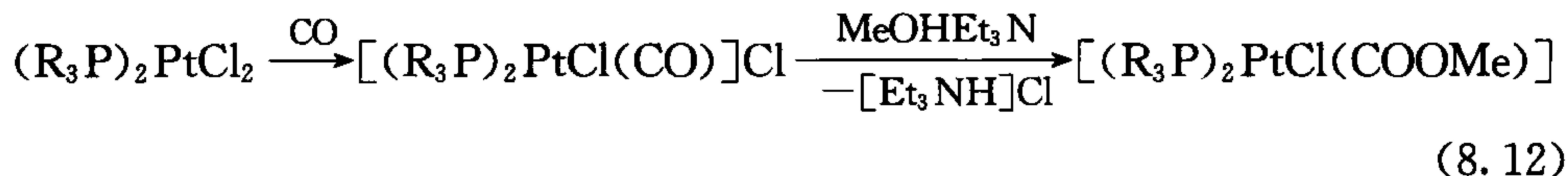
$[Mn(CO)_6]^+$上的正电荷使得它比$[Mn(CO)_6]$更加容易发生亲核进攻。既然这样，氢氧化物甚至水都能进攻配位的 CO 产生一个不稳定的金属羧酸中间体。随后这一中间体发生 $\beta$ 氢消除，分解成 $CO_2$ 和金属氢化物。这是一种有效的从金属上消除 CO 的好方法，而其他的方法很难消除 CO，因为 CO 是配位最牢固的配体之一。

$$Mn(CO)_6^+ \xrightarrow{H_2O} (CO)_5Mn{-}C(=O)(\overset{+}{O}H_2) \xrightarrow{-H^+} (CO)_5Mn{-}C(=O)(OH) \xrightarrow{-CO_2} (CO)_5Mn{-}H$$

(8.11)

在上面的亲核进攻中，我们用甲醇替代水能形成酯 $L_nM(COOR)$，由于它没有 $\beta$ 氢，因此能稳定存在。

值得注意的是，由于反应中使用了极性溶剂，因此在式 8.12 的第一步中 $Cl^-$ 的置换比 $PPh_3$ 更容易。这一过程能在配合物上引入正电荷，活化 CO，为其后的亲核进攻创造条件。酸能够通过质子化甲氧基，随后失去一分子的甲醇，从而逆转上述反应。当然，这是一个甲氧基攫取反应，是一个亲核加成被一个亲电攫取所逆转的例子。这意味着加成反应的产物可能通过其逆反应被分解，如果反应中使用一些不当的后处理条件。例如，在反应中添加过量的酸中和过量的亲核体，会导致亲核加成产物被还原为原料。

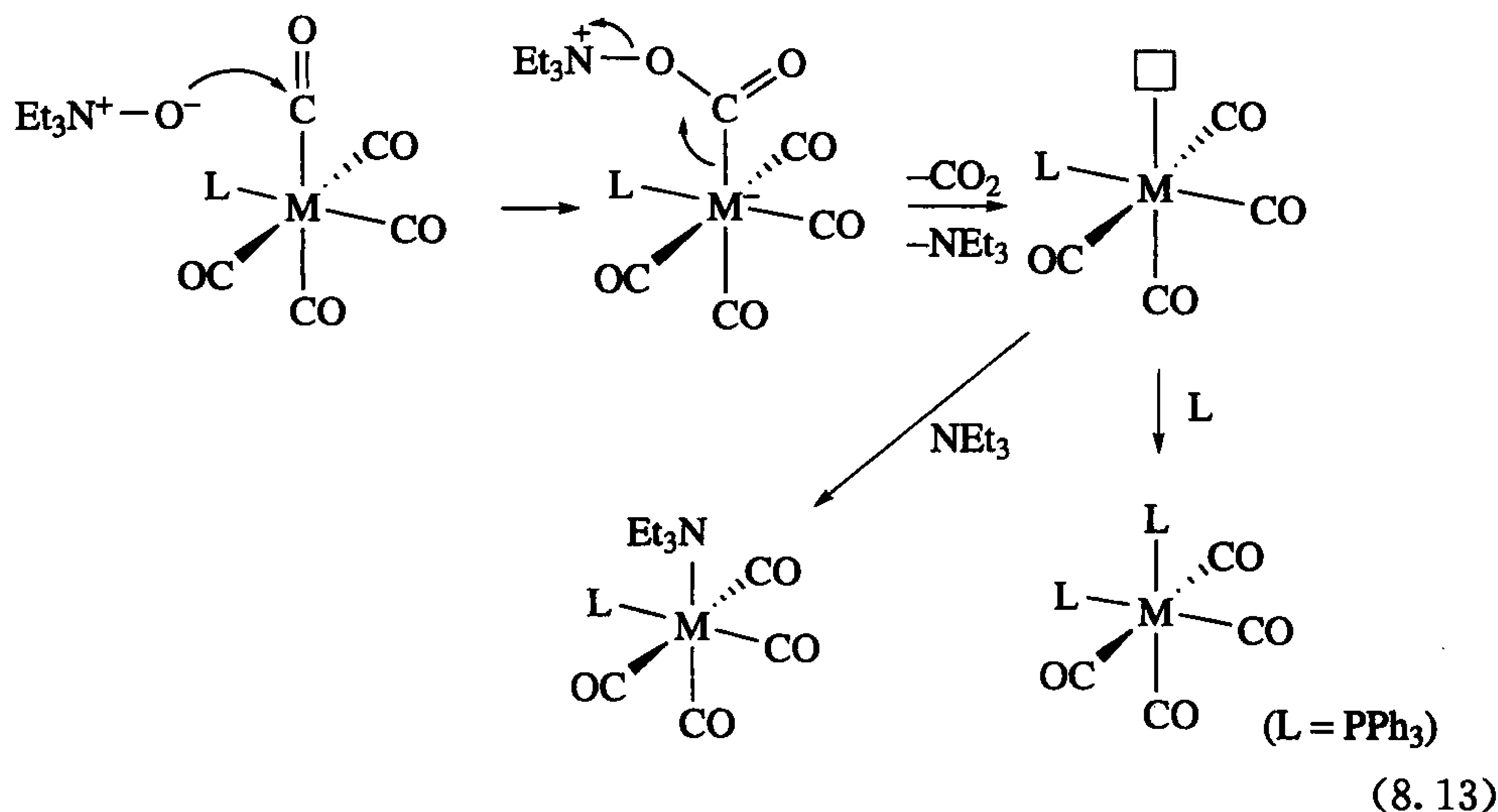


$$(R_3P)_2PtCl_2 \xrightarrow{CO} [(R_3P)_2PtCl(CO)]Cl \xrightarrow[-[Et_3NH]Cl]{MeOHEt_3N} [(R_3P)_2PtCl(COOMe)]$$

(8.12)

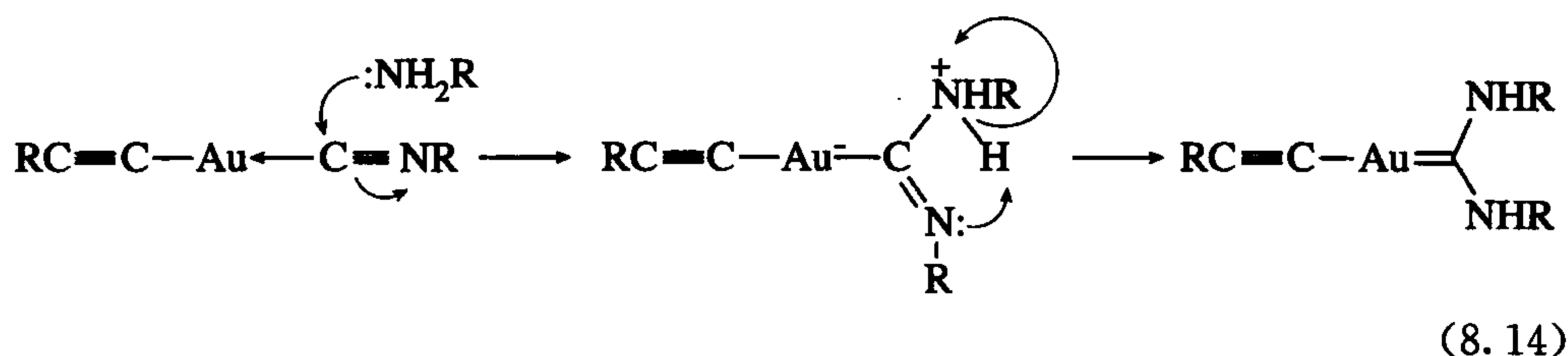
在第 4 章中我们了解到 $Et_3NO$ 是一种非常好的从 18 电子金属配合物中消除 CO 的试剂[6]。原因在于其分子中的氧亲电性强，能进攻 CO 的碳然后分解成 $Et_3N$ 和 $CO_2$，并生成 16 电子的金属配合物(式 8.13)。值得注意的是反应过程中选择性地生成顺式二取代产物(式 8.13)，这是因为两个相互处于反式的 CO，它们从金属上获到较少的反馈，因此其对亲核进攻的活性比处于弱 $\pi$ 酸 $PR_3$ 反应的 CO 活性更高。不幸的是，我们发现在这一反应中当没有更好的配体可用时，反应中产生的胺能与金属配位。第二个问题是连续的羰基化变得越来越难，因为金属对 CO 反馈作用的增加使得 CO 对亲核进攻的敏感度降低。所以我们通常不能用

同样的方法移走更多的 CO。




(8.13)

异腈配合物比 CO 配合物更易发生亲核进攻，很大程度上是因为异腈与高氧化态的金属所成的键反馈作用比较弱，反应中形成的最终产物是卡宾[7]。




(8.14)

## 8.2　对多烯和多烯基的亲核加成

自由状态中的简单多烯，比如苯、乙烯，通常发生亲电进攻而不是亲核进攻。而配位作用完全改变了这些基团的化学性质，以至于作为配体的多烯对亲核进攻变得很敏感，而对亲电进攻变得比较迟钝。我们通常把这种化合物化学性质的转换称为极反转(umpolung)。如果我们想阻止亲电反应的发生，那么我们必须把金属作为保护基团。相反，如果我们想促进亲核反应，那么我们将把金属视为活化基团。

在大量的例子中，亲核试剂会加到多烯与金属成键的反面。因为金属倾向于与自由多烯的最小受阻面成键，因此，我们能观察到亲核体选择性地进攻自由多烯中位阻大的一面。这在有机合成应用中是非常有用的。

### 8.2.1 Davies-Green-Mingos 规则

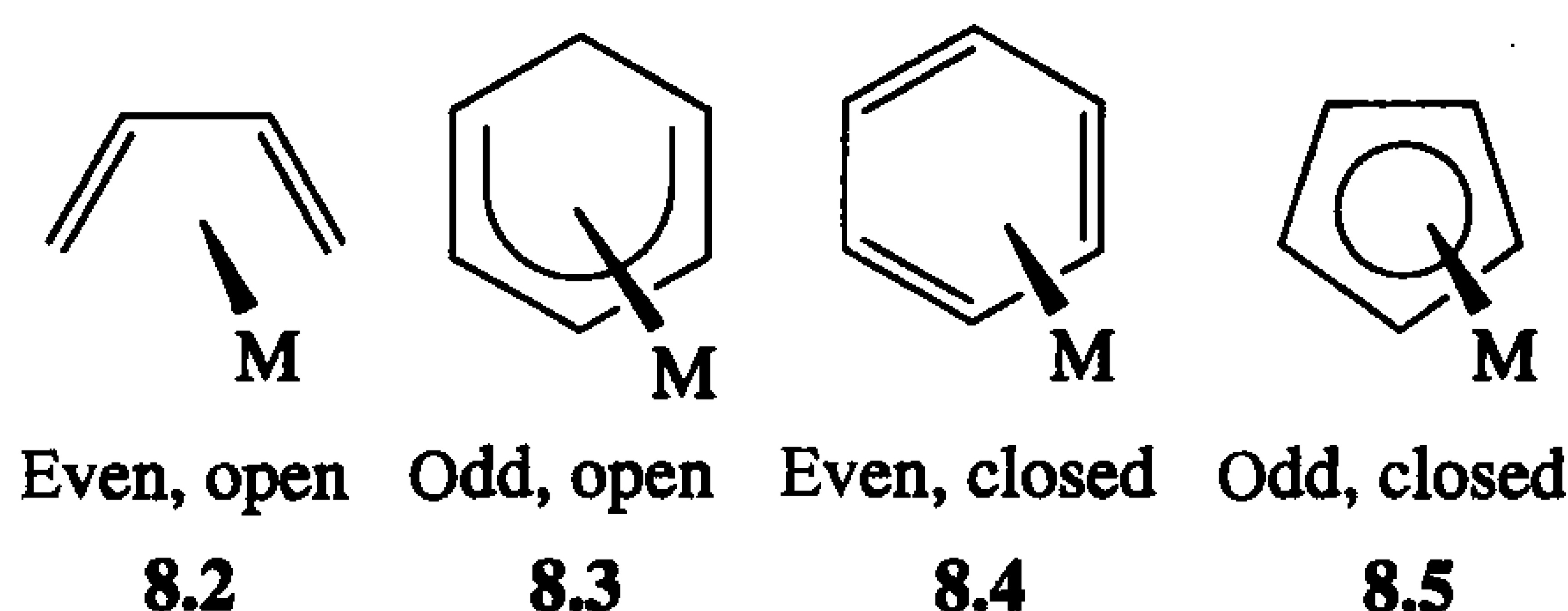
一个简单的配合物可能含有几种多烯或多烯基配体，在这些配体中经常有选择性地进攻其中的一个配体。Davies、Green、Mingos 等注意到了这些反应的特点，并设计了一套规则来正确预测加成反应所发生的位置[8]。

规则(1)：多烯(偶电子或 $L_n$ 配体)比多烯基(奇电子或 $L_nX$)先反应。

规则(2)：开放式配体比封闭式先反应。

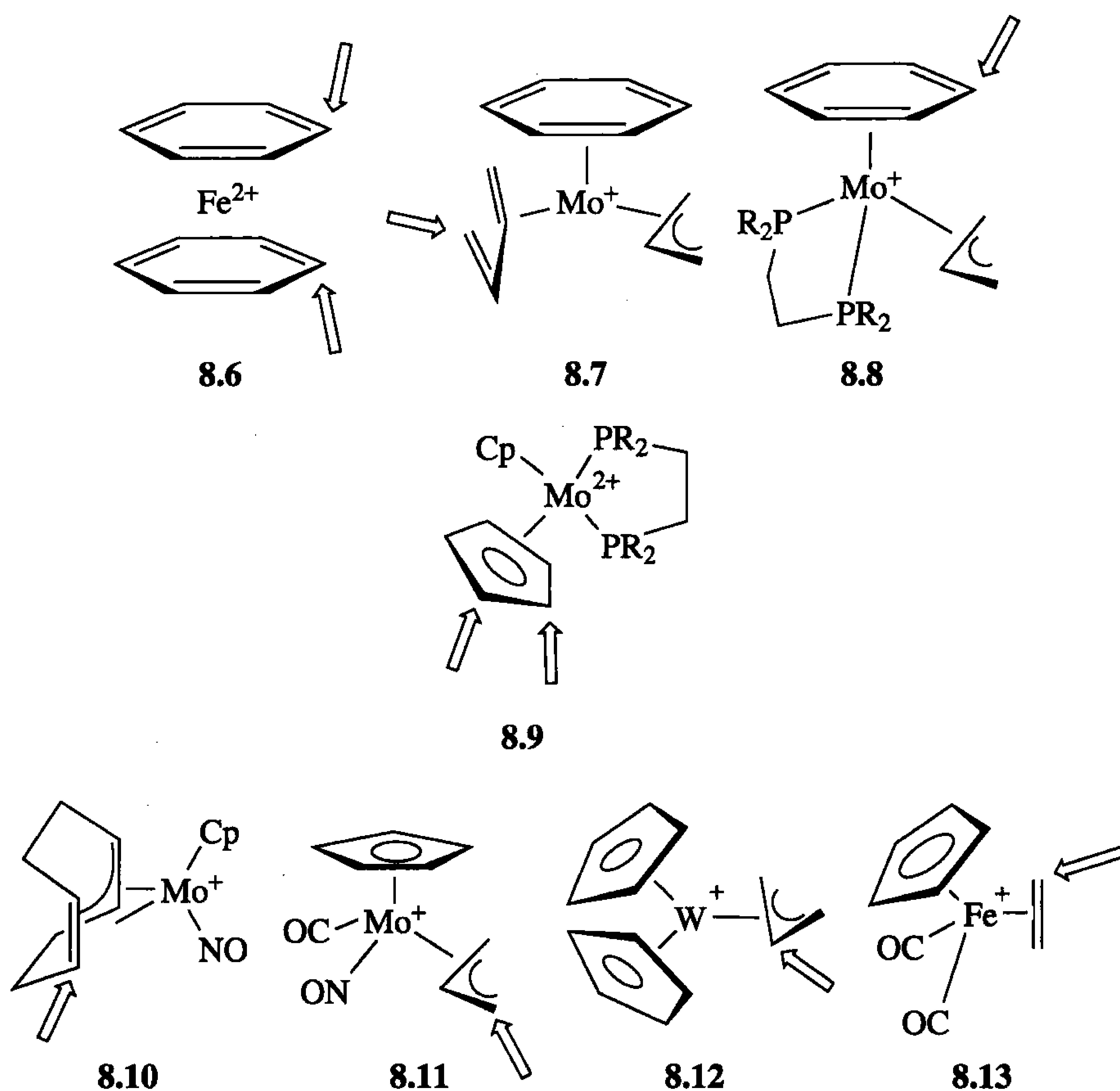
规则(3)：开放式多烯都发生末端加成；开放式多烯基发生末端进攻，如果 $L_nM$ 是电子给体则发生非末端进攻。

当规则(1)和规则(2)发生冲突时，我们优先考虑规则(1)。多烯或偶电子配体是指在其共价模型当中含有偶数个电子($\eta^2$-$C_2H_4$，$\eta^6$-$C_6H_6$)。奇电子配体是指含有奇数个电子的配体($\eta^3$-$C_3H_5$，$\eta^5$-$C_5H_5$)。封闭式配体是指像 Cp 一样含有多烯或多烯基的协同 $\pi$ 体系，并与环形成共轭。而在开放式配体(如烯丙基)中这种共轭体系被打断。根据这些规则一些配体及其分类在结构式 **8.2**～**8.5** 中显示。




结构式 **8.6**～**8.13** 展示了在这些规则下预测反应发生的位置。在结构式 **8.6** 中，通过规则 1 预测亲核体的加成发生在芳环上，同时也能发生第二分子亲核体的加成，但其加成位置在另外一个芳环上。在结构式 **8.7** 中，对于偶数电子配体，加成发生在开放式的配体丁二烯的末端上，而不是发生在封闭式的芳环上。在结构式 **8.8** 中，我们知道亲核进攻会发生在偶数电子的封闭式芳基上，而不是奇数电子的开放式烯丙基上。在实际情况中，我们应用规则 2 之前必须先仔细地应用规则 1。在结构式 **8.9** 中展示了少见的发生在 Cp 环上的亲核反应。作为奇数电子的封闭式体系，仅能在没有其他 $\pi$ 键配体存在和强的正电荷活化作用下才能发生亲核加成反应。在研究亲核反应中，Cp 通常只是作为一种参与配体，因为 Cp 能很好地抵抗亲核进攻，所以亲核加成会直接发生在金属的其他配体上。

在结构式 **8.10** 中，我们对同时含有烯基和烯丙基的双环辛二烯基进行了研究，结果表明偶数电子的烯基位置能发生亲核反应。CO 是偶数电子配体，但同时也是这些配体中反应活性最小的(**8.11**，**8.13**)。我们把在一些亲核反应中表现出来的特性称为零级规则：即亲核体对正 $n$ 价的阳离子进行 $n$ 次加成。对于一价阳离子发生一次加成(**8.7**，**8.8**)，对于二价阳离子发生两次加成(**8.6**，**8.9**)。

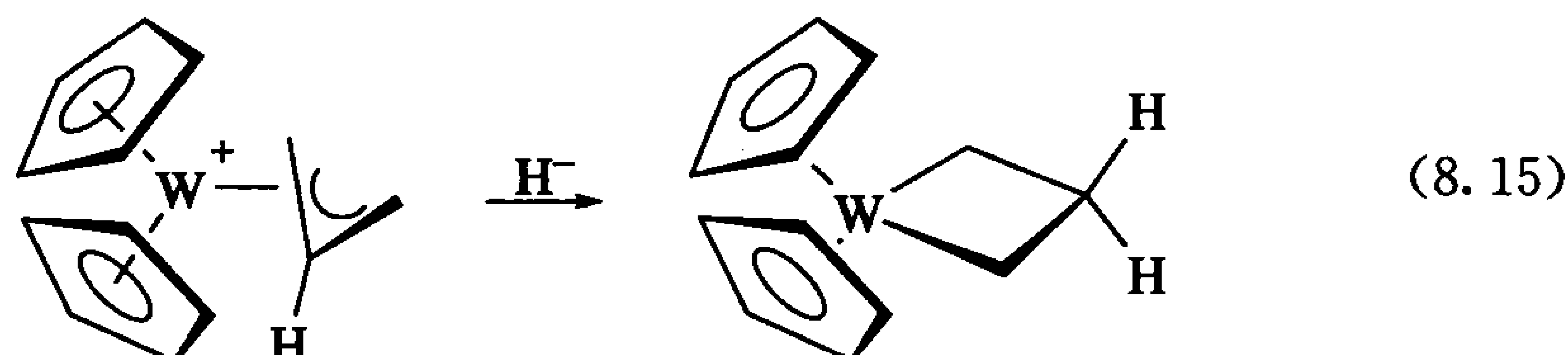



虽然这是第一个经验规则，但是在分子轨道理论的研究中表明，它能预测到具有 LUMO 最高系数的原子位置。在动力学控制下，我们预测加成发生在最大的空接受轨道上。

下面我们从本质上来理解这些规则。有高 X 特征的配体表现得更具有负电性。因此，相对于 L 配体，它更难被亲核进攻。$L_2X$ 型的烯丙基配体比 L 乙烯基配体具有更多的负电荷，因此，甚至可以用来预测在同一类型中不同配体的反应活性，这一点在规则中是没有涉及的。例如，戊二烯基($L_2X$)比丙烯基(LX)要先反应。这一现象我们不难理解，因为前者有较低的 X 特性。乙烯比丁二烯容易反应，正如我们在 5.3 节中看到的一样，$LX_2$ 的形成总是对丁二烯配合物的结构有很重要的贡献。

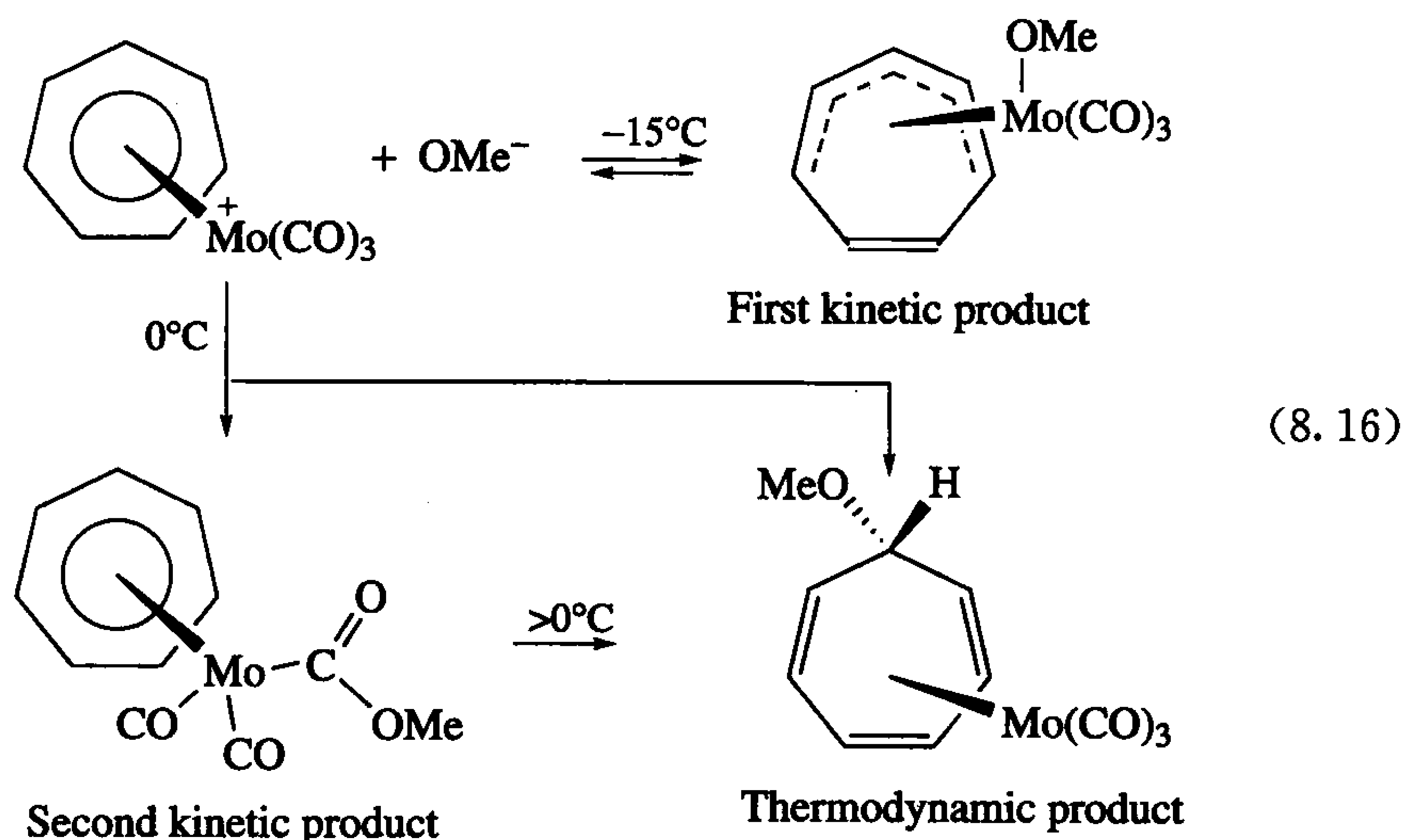
加成反应发生在偶电子开放式配体的末端碳上，原因是该位置的 LUMO 系数比较大。例如，我们在图 5.2 中看到的丁二烯的 $\Psi_3$。一个奇数电子开放式多烯基发生末端加成的唯一条件是金属存在足够的吸电子功能。关于图 5.1 涉及烯丙基的分子轨道理论图显示 $\Psi_2$ 在末端碳上有大的 LUMO 系数，而 $\Psi_3$ 是在中间碳

上。我们看到对于一个吸电子能力弱的金属趋向于先填满 $\Psi_2$，直到 $\Psi_3$ 变成一个新的 LUMO，因此我们可能不再看到末端进攻。式 8.15 中展示了发生在[$Cp_2W$($\eta^3$-$C_3H_5$)]烯丙基上的非末端进攻，作为 $d^2$ 碎片，$Cp_2W$ 是一个强的给电子基。




(8.15)

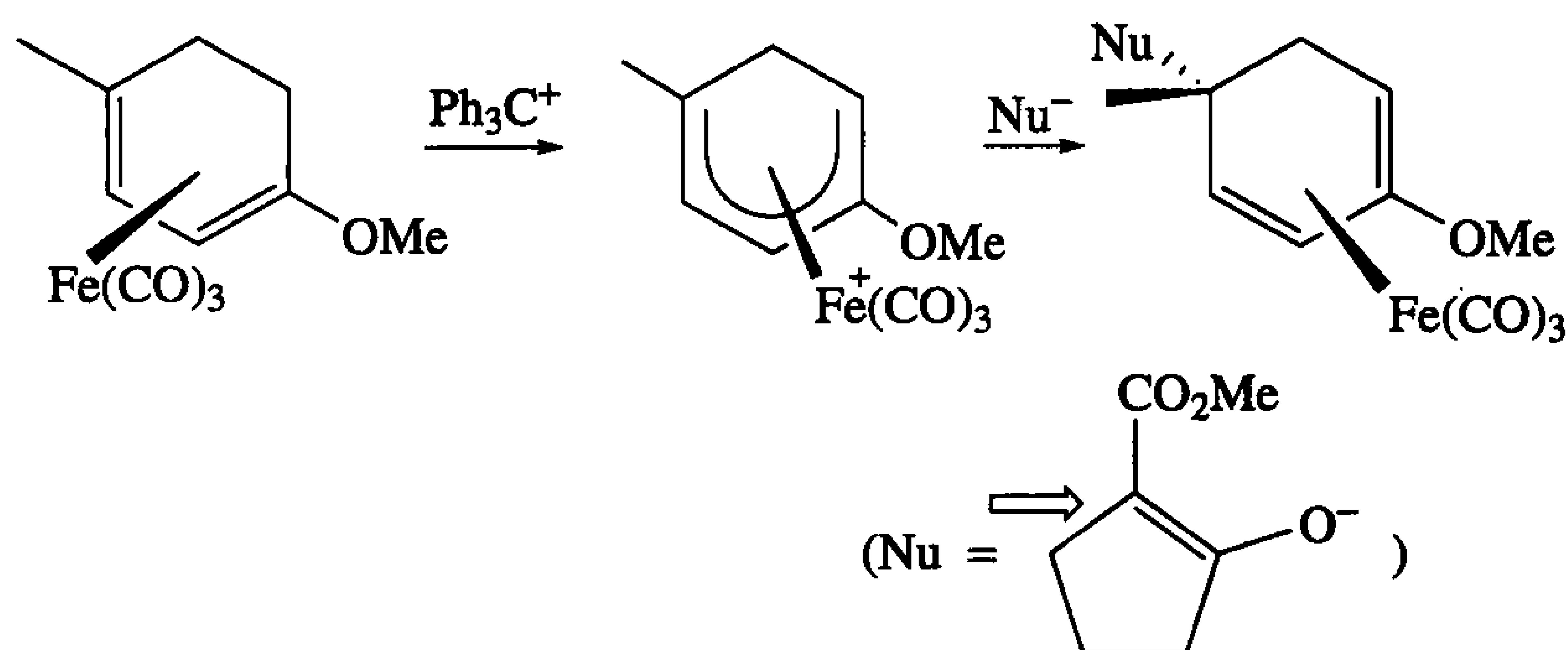
奇怪的是这些简单的规则适合于大多数情况。然而，在式 8.16 中，我们可以看到当混合物的温度从－80℃升到室温时，甲氧基能进攻任何一个可能的位置，使情况却变得更加复杂。最开始加成发生在金属上(事先必须减少环庚三烯的配位数释放出空轨道)，随后发生在 CO 和 $C_7H_7$ 上。如果反应在 0℃以上进行，我们能观察到正常的加成产物，之前的复杂性也随之消失。




(8.16)

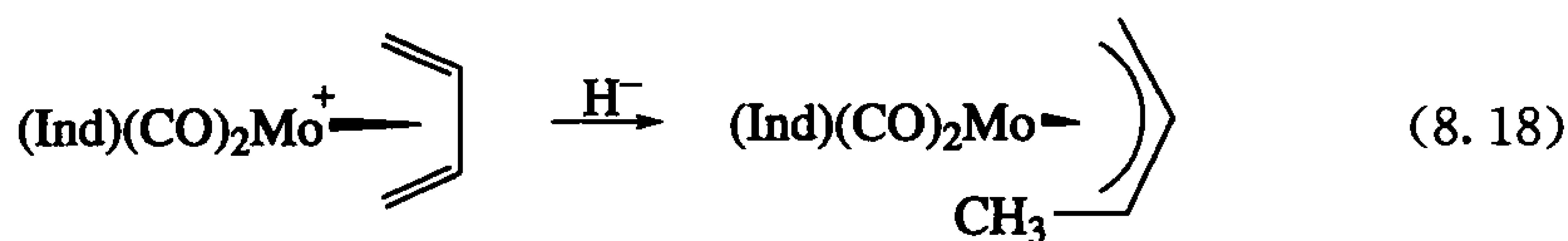
可以预期的是芳环上有取代基趋向于直接加成。给电子的取代基通常直接进攻间位，而含有吸电子取代基 Q 的加成发生在邻位而不是对位，可能是因为在共轭体系的终端引入 Q 结果开放了多烯基。

环己二烯基配合物与亲核试剂反应能生成 1,3-二烯配合物(式 8.17)。箭头所指的是亲核体对多烯配体进攻的位置。式 8.17 也展示了通过亲电攫取来制备原料配合物，这为之后的亲核进攻激活了配体。此时，定位效应发挥其优势，其中 2-OMe 取代基能够引导亲核试剂对环己二烯的进攻发生在其 C-5 位。

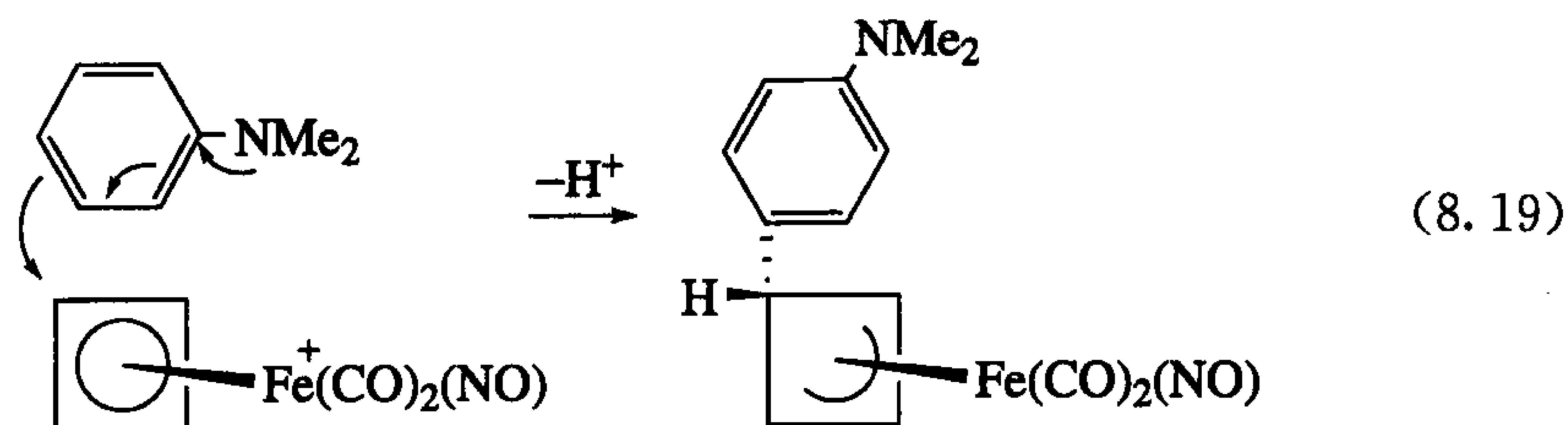



(8.17)

亲核进攻能使二烯转化成烯丙基。式 8.18 描述了顺式的丁二烯如何形成反式的甲基烯丙基(在烯丙基配合物的命名中,取代基命名为顺式或反式是只相对于中心 CH 的质子而言的)。式 8.19 中我们注意到氨起到了碳的作用,而不是作为氮亲核体。



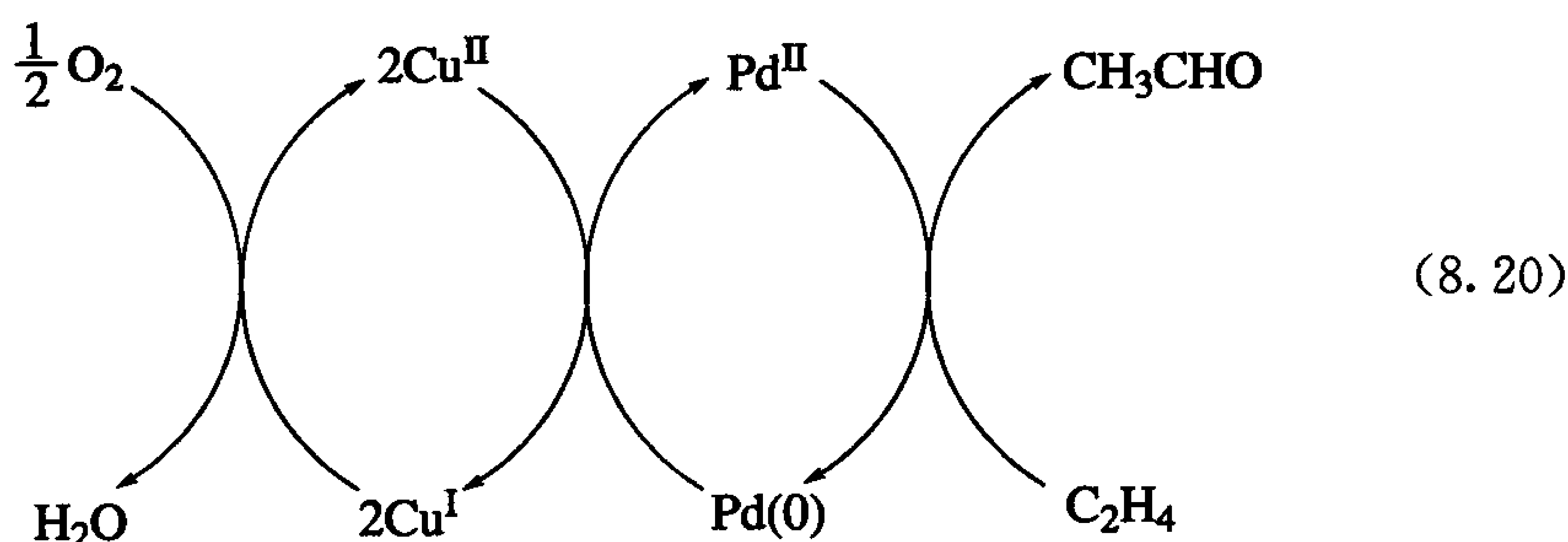

(8.18)




(8.19)

### 8.2.2　Wacker 过程[9,10]

烯烃配合物经过亲核进攻形成金属烷烃,通常它能发生重排产生其他产物。这是一个重要的工业过程,是 Wacker 过程的基础,利用这一方法,每年能利用乙烯生产 600 万 t 乙醛。从 19 世纪开始,我们就知道了 $PdCl_2$ 水溶液能把乙烯氧化成乙醛的反应(尽管不能理解其原因)。在这一反应过程中,$PdCl_2$ 会被还原为零价而析出金属钯,因此它要消耗大量的 $PdCl_2$。因为 $PdCl_2$ 非常昂贵,在有机合成反应中都作为计量试剂使用,所以很难在工业上得到应用。实现这一反应最关键的是要使反应能无限期地循环下去。20 世纪 50 年代晚期,Wacker 化学公司的 J. Smidt[10]认为可以加入 $CuCl_2$ 把零价钯氧化成二价钯,其自身被还原为 CuCl。而生成的 CuCl 很容易被空气中的氧气氧化为二价铜。接下来的反应(式 8.20)是一个非常巧妙又简单地实现钯的循环利用和模拟生物化学催化反应方法。



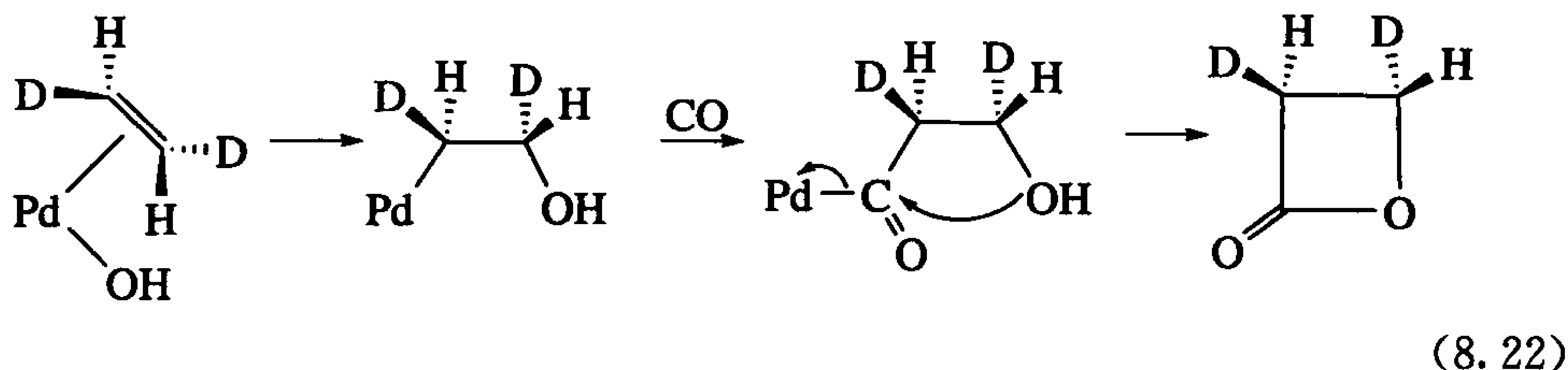

(8.20)

随后的机理研究揭示了在低浓度的 $Cl^-$ 和低浓度的 Cu 存在条件下的速率方程式(式 8.21)。但是准确的机理要看具体反应条件[9]。

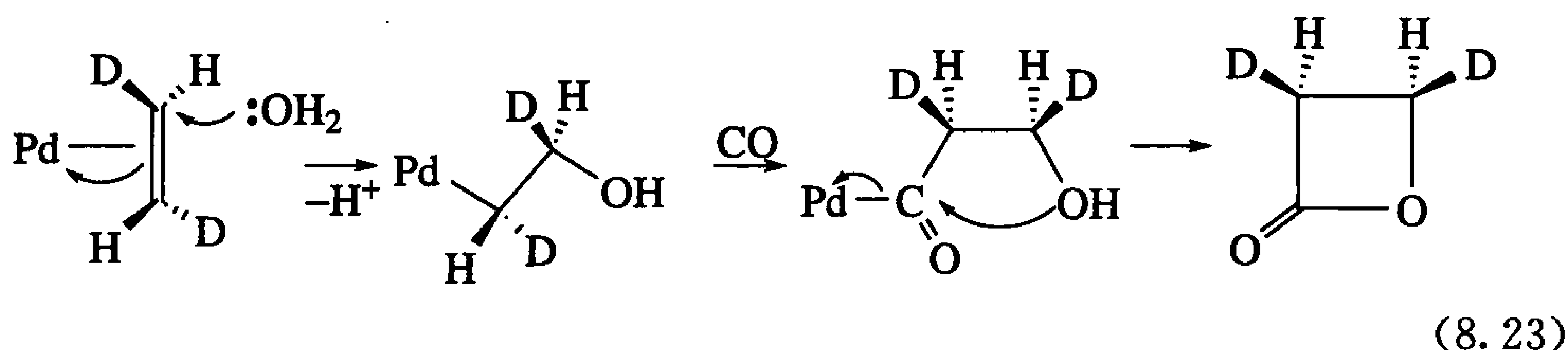
$$\text{Rate}=\frac{k[PdCl_4^{2-}][C_2H_4]}{[Cl^-]^2[H^+]} \tag{8.21}$$

我们从式 8.21 中知道配合物 $PdCl_4{}^{2-}$ 从其在溶液中的初态到反应较慢一步的过渡态,它必须获得一个 $C_2H_4$,并失去两个氯离子和一个质子。我们最初争论的是质子必须从配位的水中失去,因此$[Pd(OH)(C_2H_4)Cl_2]^-$被援用作为一种关键的中间态。这是假设这一过程中可能经历烯键插入到 Pd-OH 键或者 OH 作为亲核体可能进攻配位的乙烯。产生的羟乙基钯配合物可以发生 $\beta$ 消除生成乙烯基醇,随后异构化为乙醛。

事实上,仅在 20 年之后,Bäckvall 和 Stille 在研究其立体化学时发现这一机理是错误的[10]。根据之前分子内的机理,反应能否发生取决于配位的 OH 的插入或者亲核进攻,其中乙烯中的每一个碳的立体构型保持不变。这一立体构型是可以通过实验证明的,如果在反应中,我们使用顺式或反式的 CHD=CHD 作为乙烯,那么我们可以捕捉到中间态的烷基。由于反应中重排生成醛时破坏了立体化学的构型,因此我们必须想办法捕捉烷基。式 8.22 中展示了一种用 CO 捕捉烷基的方法。我们知道,如果羟乙基被羰基化,OH 能发生扭曲并影响酰基上的亲核攫取反应,从而可以产生游离的内酯,其立体构型可通过各种方法如 NMR、微波光谱来进行鉴定。事实上,反应产物中的两个碳的立体构型与原料相比是完全不一样的,这一结果表明之前的机理是不对的。



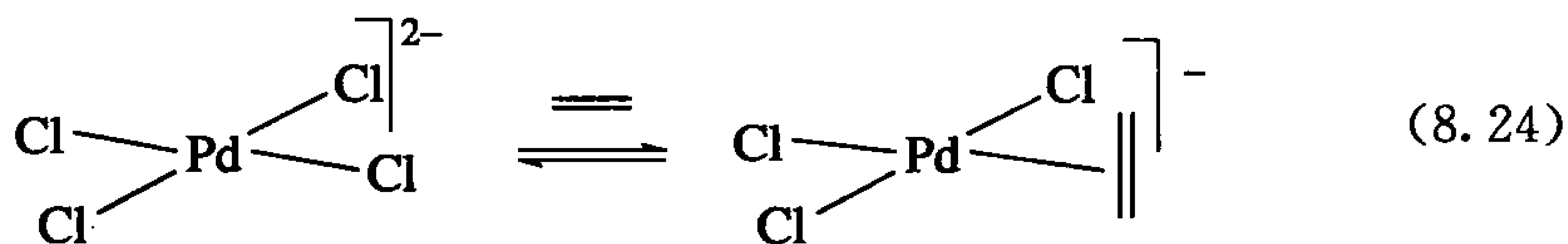

(8.22)



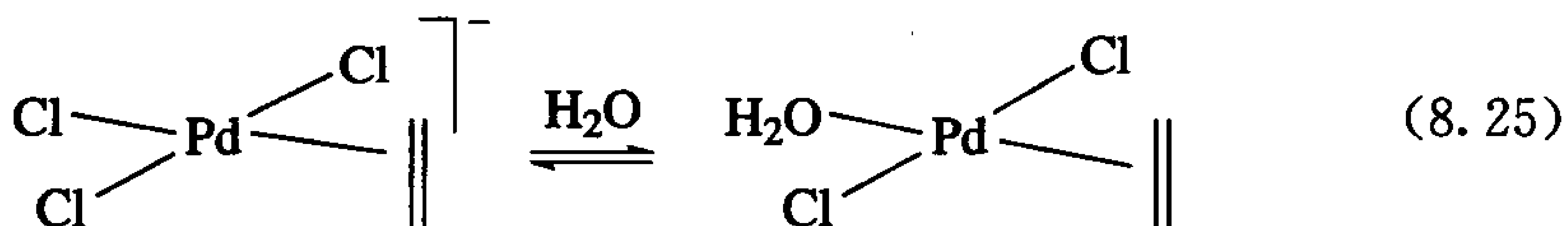

(8.23)

目前，大家所公认的机理涉及溶液中游离的水分子进攻配位的乙烯。相对于之前的插入机理（式8.22），式8.23的机理展示了每一个碳的立体化学的转化过程。

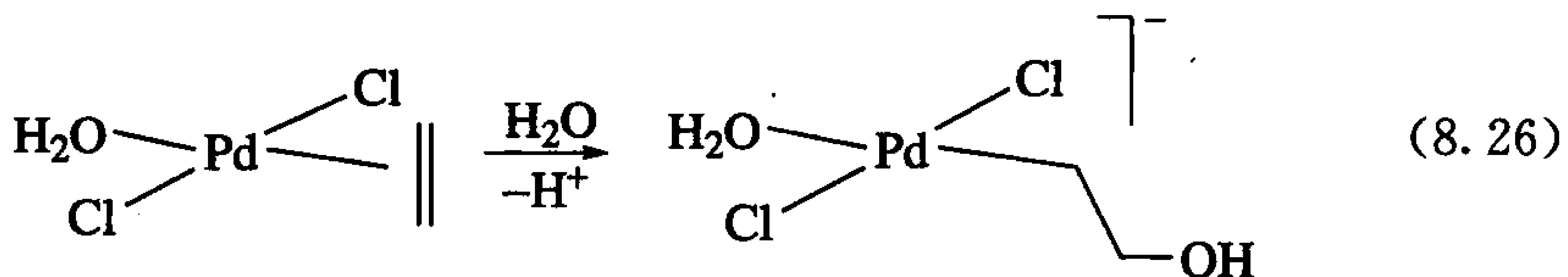
两个氯离子的离去带走了金属上的负电荷，这有利于亲核进攻。式8.24～8.27展示了我们现在所理解的反应进程。这一机理显示$[H_2O]^2$应该存在于速率等式中，如果能发现它的存在，那么我们在早期就能解决机理问题。由于溶剂组成的改变导致产生影响速率的难以预测的溶剂因素，所以通常不能通过改变溶剂的浓度来得到一个有用的速率数据。



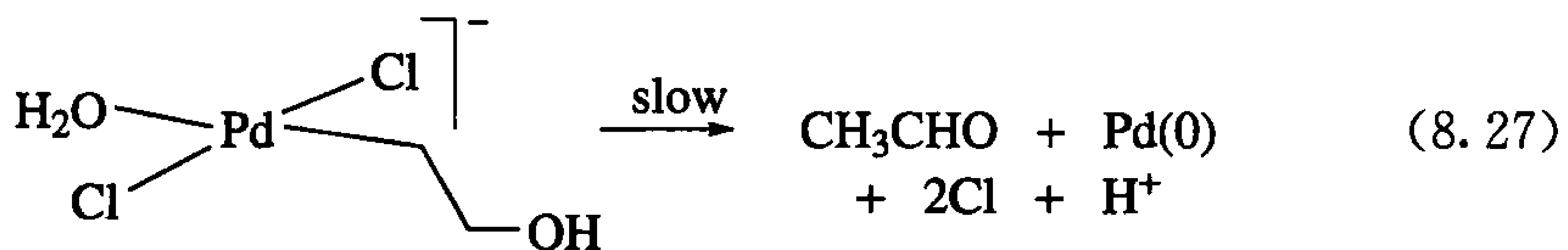

(8.24)




(8.25)

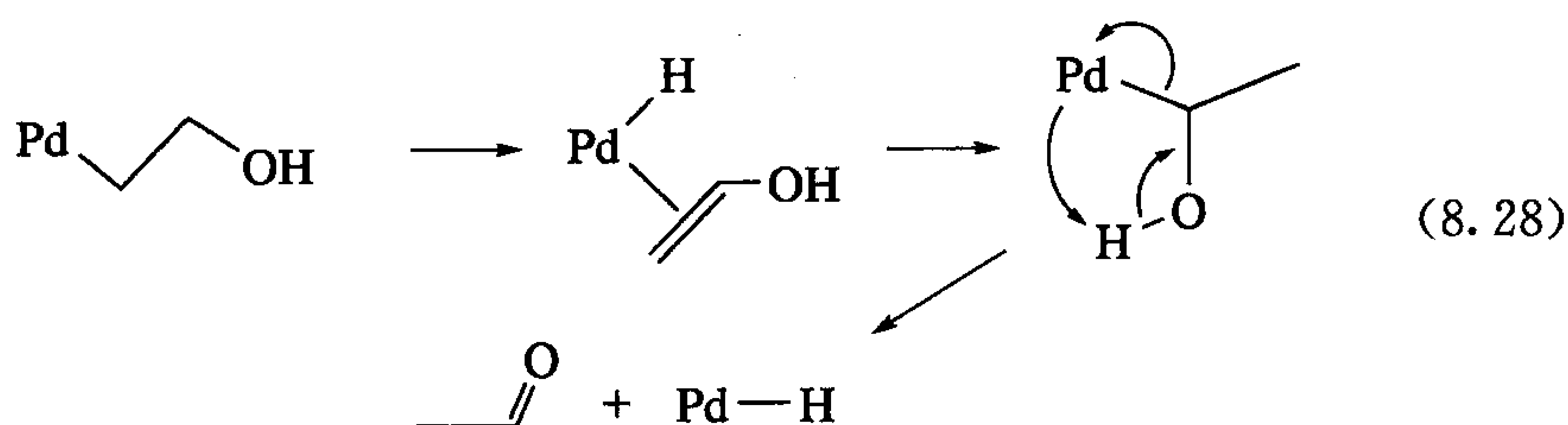



(8.26)



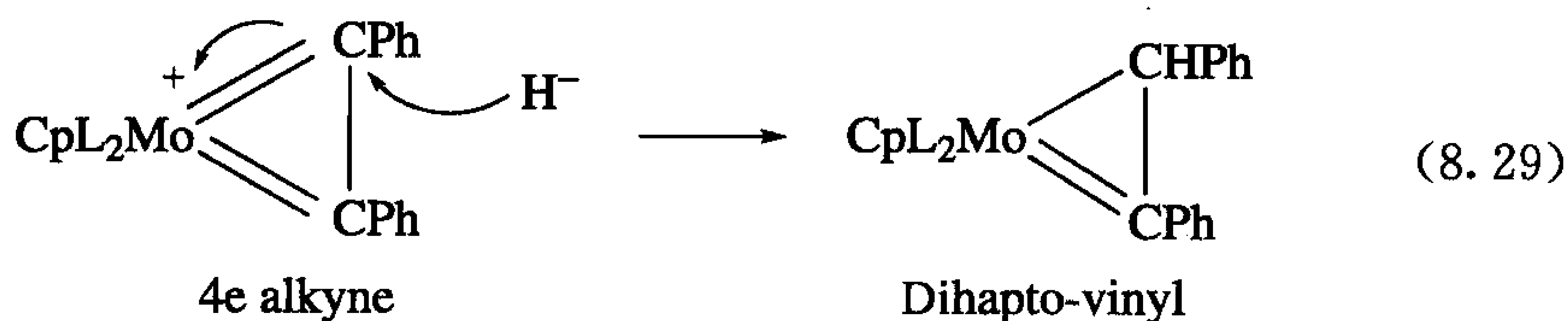

(8.27)

当反应在$D_2O$中进行时，乙醛中没有检测到有D存在，这一现象的产生是由于反应中释放出乙烯基醇。实验表明，$\beta$消除产物从来不会离开金属配位层，直到它有时间通过多步的插入-消除在金属上发生重排。




(8.28)

对乙炔配合物的亲核加成能形成乙烯基金属配合物。这一反应存在有一个变异反应:是对含有 4 电子炔烃(见 5.1 节)的 18 电子双卡宾配合物(式 8.29)的加成反应。如果产物是 $\eta^1$-乙烯基,那么配合物为 16 电子,因此通常会发现有 3 电子的 $\eta^2$-乙烯基存在。

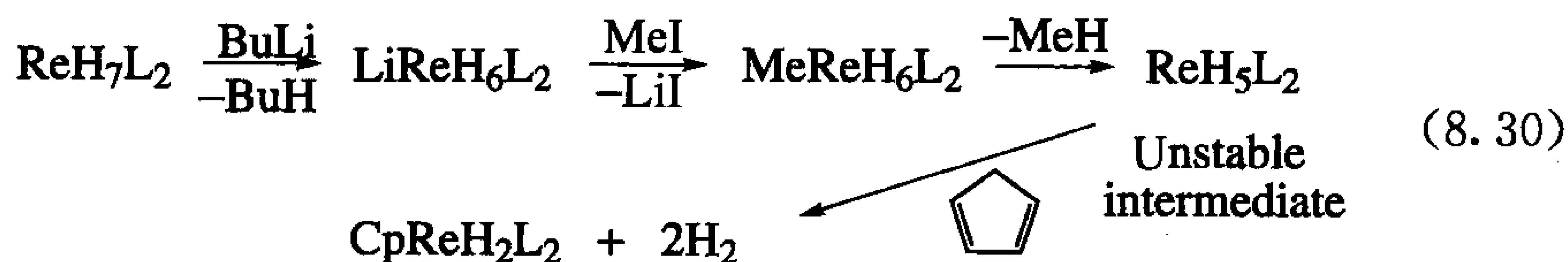



(8.29)

## 8.3 金属氢化物、烷烃和酰化物的亲核攫取

### 8.3.1 金属氢化物

金属氢化物去质子化能产生亲核金属阴离子。例如,$ReH_7L_2$($L_2$ = dppe)不容易失去 $H_2$,L=$PPh_3$ 时也是这样。Felkin 及研究组[11]用 BuLi 与 $ReH_7L_2$ 反应首次合成了阴离子 $ReH_6L_2^-$,这一阴离子随后与 MeI 反应生成四甲基氢化物中间体($MeReH_6L_2$)。在接下来的反应中由于失去甲烷的驱动力比失去氢气的高,因此将失去一分子甲烷形成一种不稳定的中间态 $ReH_5L_2$,随后用环戊二烯来截获这一中间体并生成 $CpReH_2L_2$。

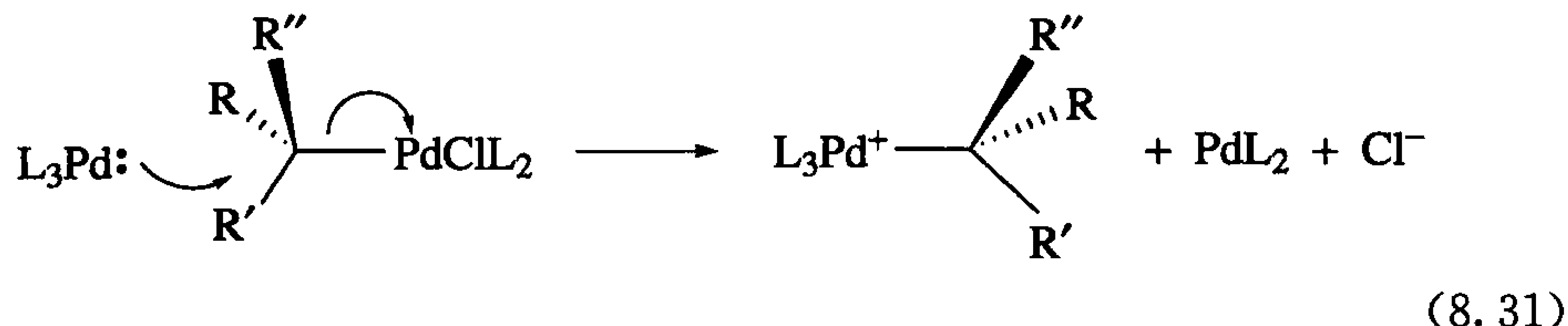



(8.30)

### 8.3.2 金属烷烃和金属酰化物

通过在碳上的翻转,烷基能在金属间发生交换。在氧化加成反应的初期,这一转化反应为金属烷基消旋化提供了一条途径,然而在反应混合物中仍发现有一些低价金属存在。例如,式 8.31 展示了$(CR_3)^+$离子碎片在亲核的 Pd(0)氧化到 Pd

(II)以及 Pd(II)配合物还原成 Pd(0)之间进行交换。由于交换反应的产生，很难对氧化加成的立体化学结果进行预测。酰化物的亲核攫取反应在有机合成中是非常有用的，我们将在第 14 章中讨论。




(8.31)

式 8.22 和式 8.23 的最后一步反应中展示了酰基化物很容易被亲核体攫取。正如在式 8.31 的攫取反应中，反应随着两单位金属的减少而进行，由于 Pd(0)很容易达到，因此 Pd(II)的酰基化物较为常见。

在本章中，Pd(II)的再生不是一种偶然。它有很强的促使亲核体进攻配合物中配体的趋势。过渡金属最右边的元素的电负性非常强以及它的 $d$ 轨道非常稳定，这意味着多烯对金属的电子给予比金属 $d_\pi$ 对多烯 $\pi^*$ 反馈键更重要，因此多烯带一个正电荷离去。

## 8.4 亲 电 加 成

正如亲核体一样，亲电体如 $H^+$、$Me^+$ 也能进攻配体，但与亲核体不一样的是，亲电体能进攻 M—L 键或金属本身。这是因为亲电体不像 2 电子的亲核体，它是一个 0 电子试剂，当它进攻金属时不能改变配合物的电子数。这使得机理变复杂，从而使得亲电进攻不容易控制[12]，同时也不如亲核进攻有意义。

### 8.4.1 对金属的加成

在反应的第一步中，通过 $S_N2$ 或离子机理的氧化加成涉及对金属的亲电加成(式 8.32，6.2 节和 6.4 节)。



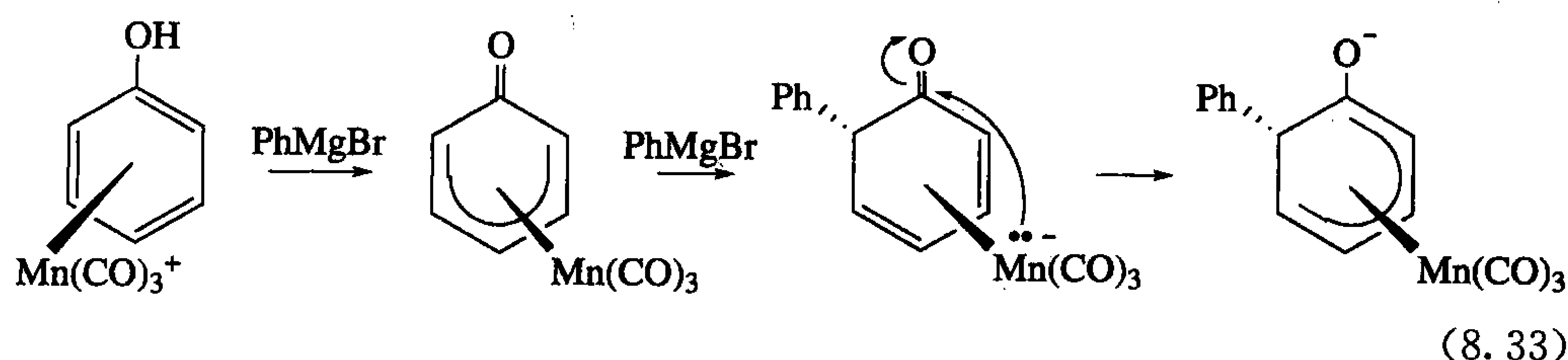
$$L_nM + MeI \xrightarrow{\text{electrophilic addition}} [L_nMMe]^+I^- \xrightarrow{-L} [L_{(n-1)}MMeI] \qquad (8.32)$$

在某些情况下第二步反应不能发生，同时抗衡离子也从来不与金属结合，使得这一反应是对金属的亲电加成而不是氧化加成。虽然在一些文献中用氧化加成来描述这一类型的反应，但实际上它仍属于亲电加成。例如，高亲核性的 Co(I)离子，$[Co(dmg)_2py]^-$ 与烷基磺酸的反应会伴随着翻转。金属配体的质子化形成金属氢化物也是很常见的(参见式 3.27 和式 3.28)。

任何 0 电子配体对金属的加成都被认为是亲电加成：$AlMe_3$、$BF_3$、$HgCl_2$、$Cu^+$，甚至当碳以 $\eta^1$ 的方式结合的 $CO_2$ 都能发生亲电加成。以上这些试剂都有空

轨道，而这些空轨道能接受来自金属的 *d*-型孤电子。对于具有更强碱性的起始配合物和具有更强酸性的 Lewis 酸，它们形成配合物的可能性就更大。

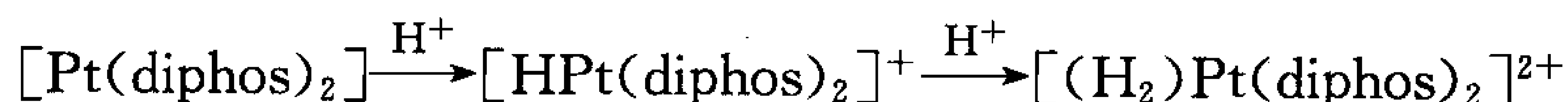
Chung 和他的合作者[13]报道了一个对金属加成的反应(式 8.33)，首先在格氏试剂的作用下发生一个常规的脱质子反应，紧接着发生一个亲核进攻，使金属为亲电进攻而开放，在最后一步中金属亲电进攻羰基碳形成最终产物。




(8.33)

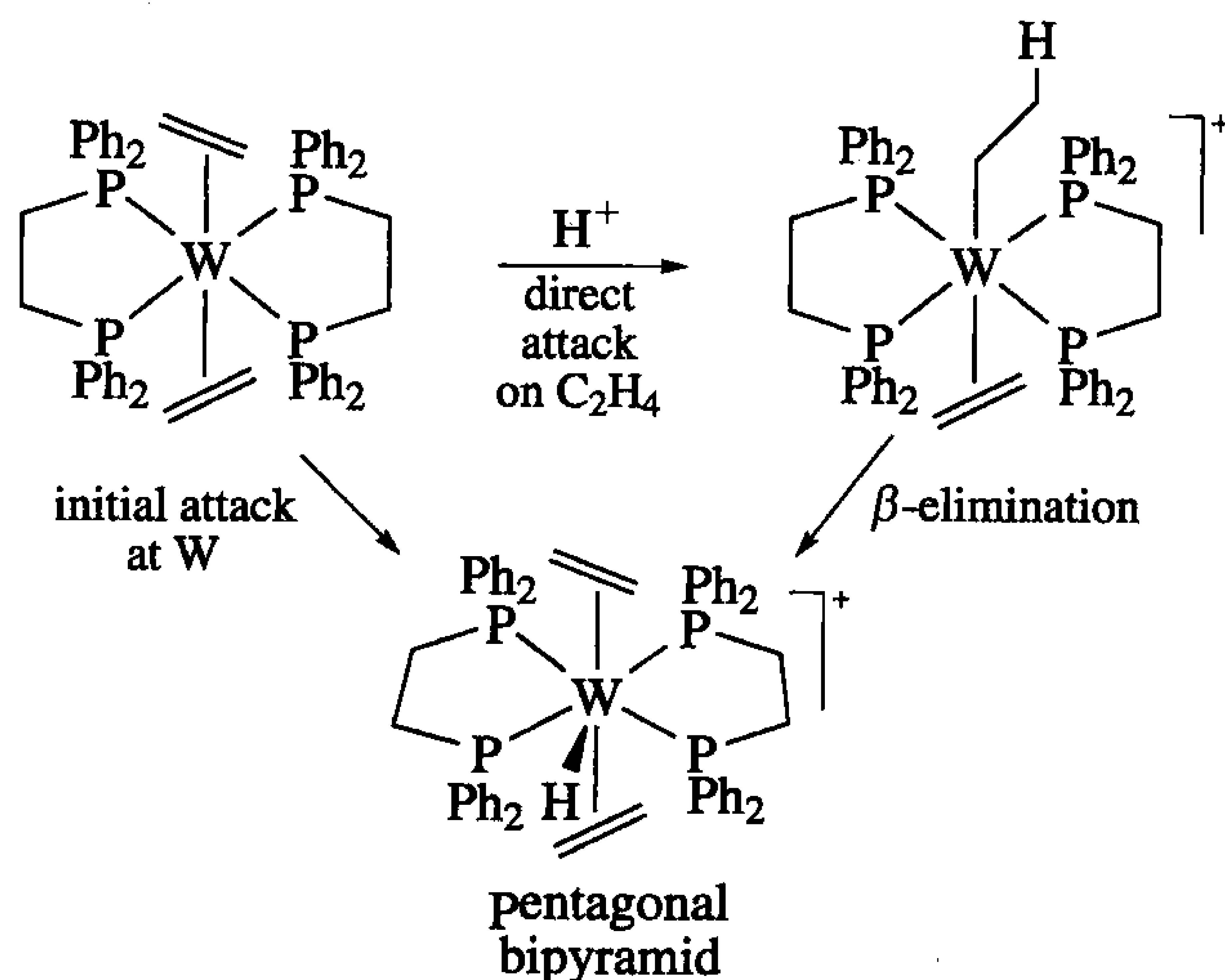
### 8.4.2　对 M—L 键的加成

质子化反应是很常见的。例如，我们可以利用氢化物来合成二氢配合物[14]。



$$[Pt(diphos)_2] \xrightarrow{H^+} [HPt(diphos)_2]^+ \xrightarrow{H^+} [(H_2)Pt(diphos)_2]^{2+}$$

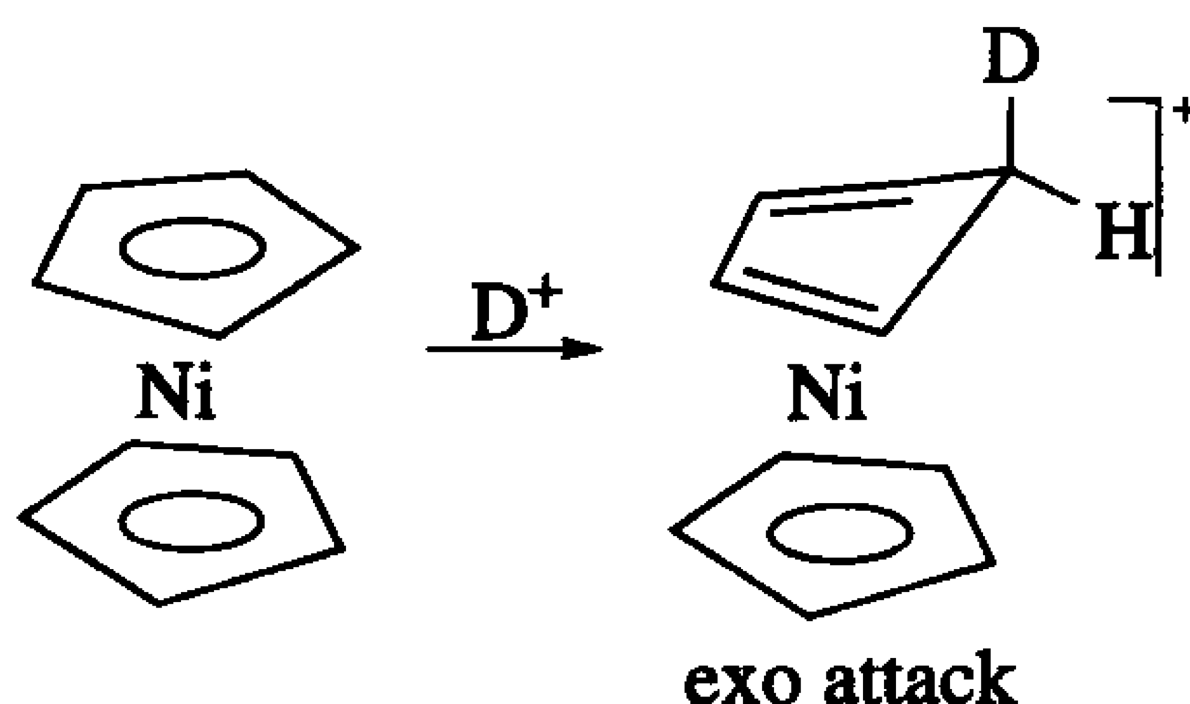
前过渡金属烷基如 $Cp_2TiMe_2$ 在酸性条件下容易断裂释放出烷基，同时在此情况下瞬态烷基配合物是反应中可能形成的中间态。烯烃配合物的质子化可通过两个同步的途径进行：①金属上的直接质子化；②最初质子化发生在烯烃上，紧接着发生 β 消除。途径 2 导致标记的氢从 DCl 进入到烯烃配体上[12]。



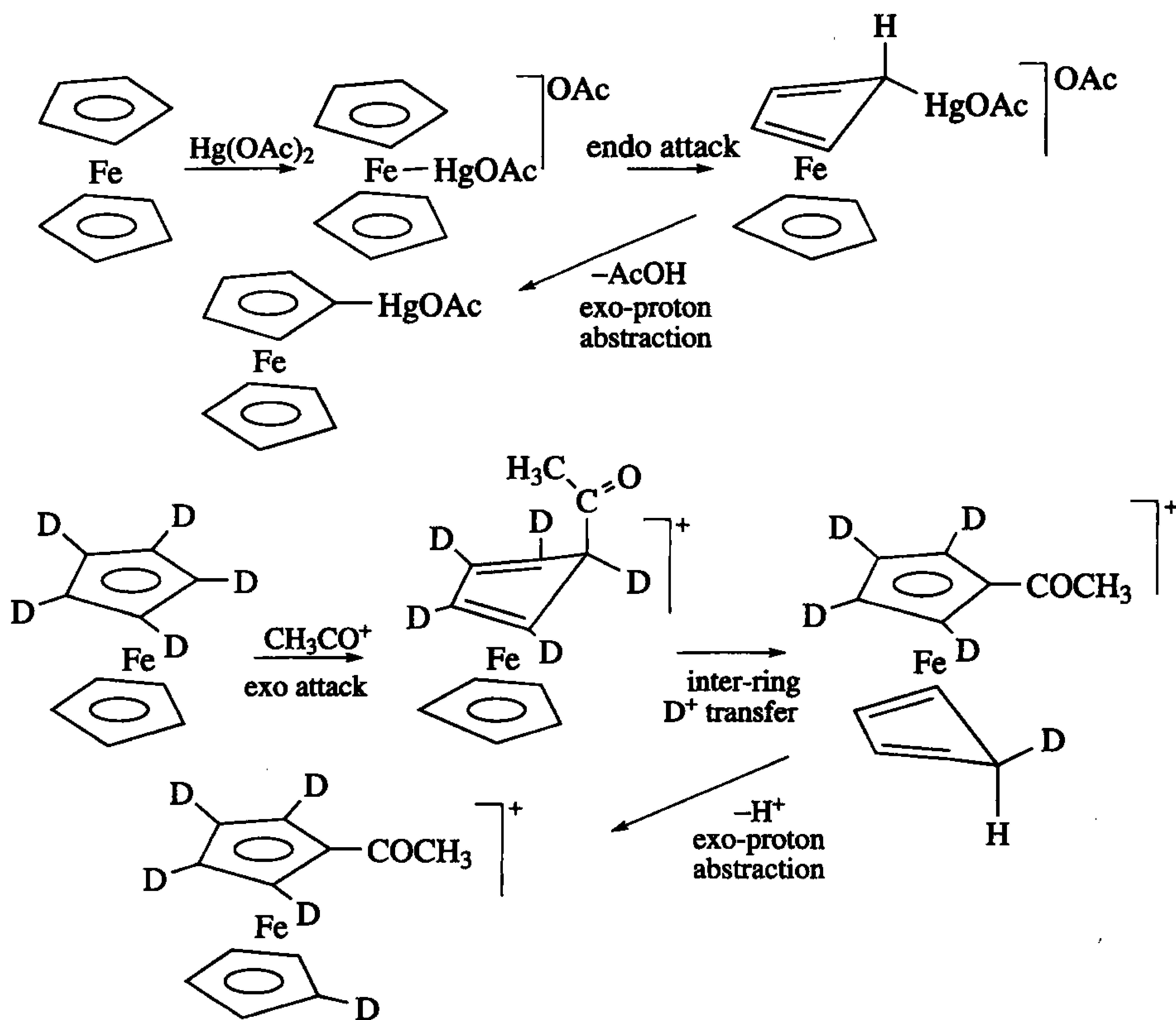

### 8.4.3　对配体的加成

在 $Cp_2Ni$ 的质子化反应中包含了对配体的简单加成，正如所展示的外侧

(exo)进攻，它没有受到 D 标记的干扰。

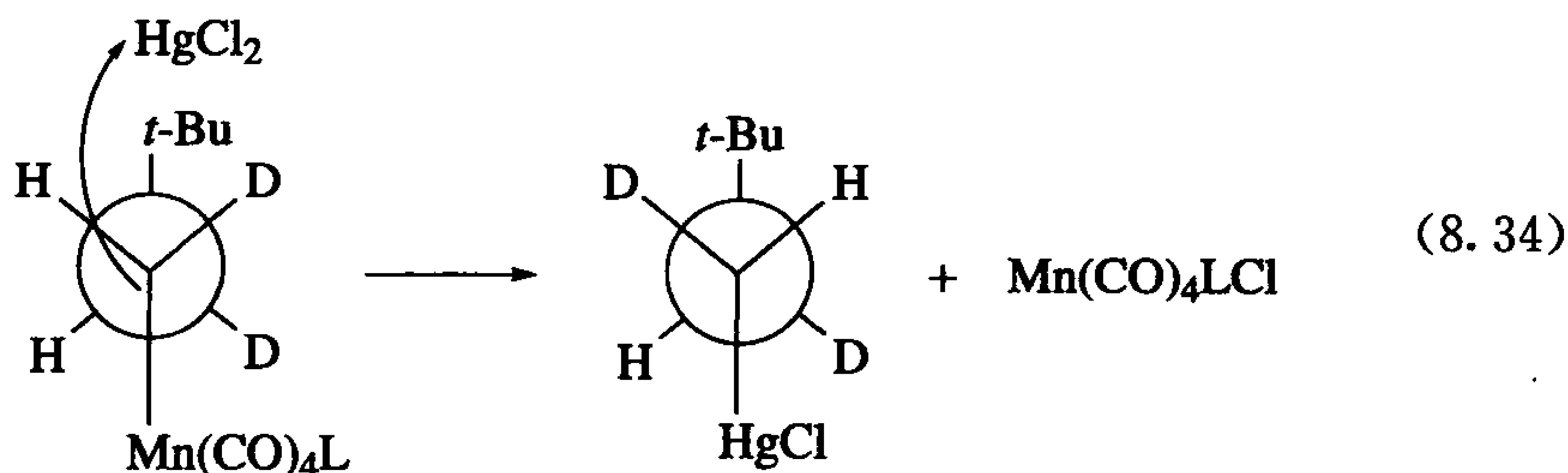



对亲核体而言，常见的是外侧进攻。对于进攻开始发生在金属上，随后亲电体再迁移到配体内侧上，endo 加成也是有可能的。像软的 $Hg(OAc)_2$ 更趋向于发生这一反应，通过 $OAc^-$ 攫取外侧质子来完成反应。而对于硬的亲电体如 $CH_3CO^+$，我们发现外向进攻直接发生在配体上，正如二茂铁的乙酰化。优先夺去外侧质子意味着在亲电体的外向进攻中，内侧 D 必须迁移到另外一个环的内侧位置上，这将导致失去外侧氢。因为这一原因，反应物中的五个 D 原子都保留在配合物中。乙酰基能进攻两个环中的任何一个，但下面仅展示了进攻 $C_5D_5$ 的结果[15]。

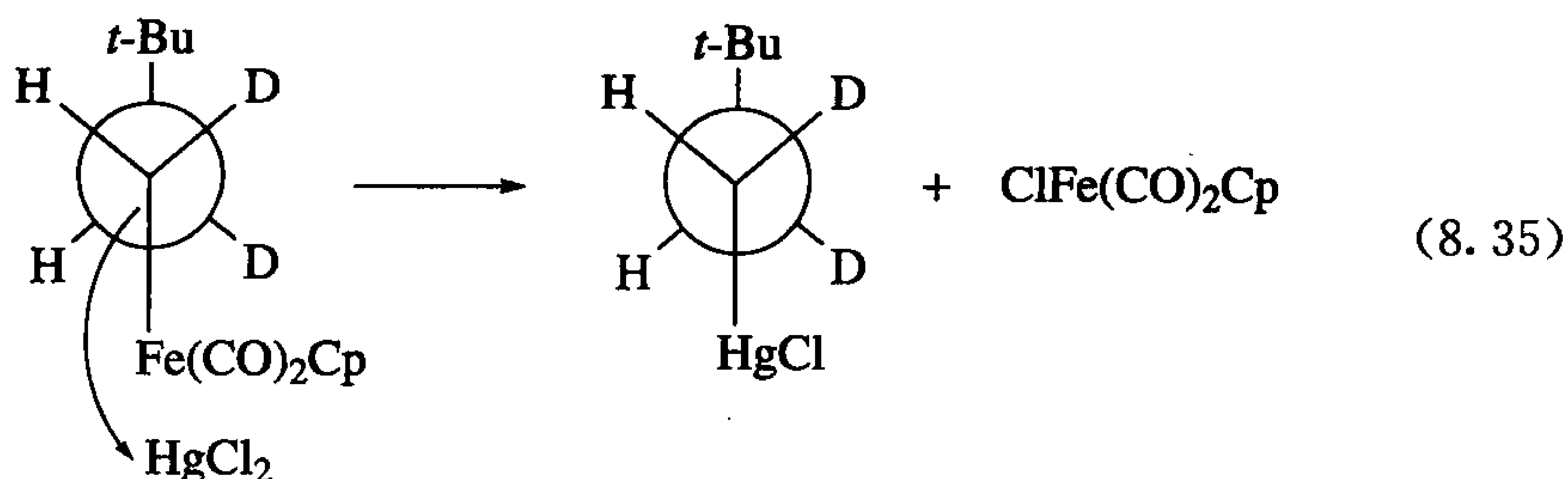


## 8.5　烷基的亲电攫取

亲电金属离子尤其像 $Hg^{2+}$，它能很容易切断过渡金属与烷基之间的键。它主要有两种切断方式：一种是进攻烷基的 α 碳，这使得 α 碳的构型发生翻转(式 8.34)；另外一种是亲电进攻发生在金属或 M—C 键上，发现这一反应的构型保持不变(式 8.35)。这种不同主要是由于 CpFe 中金属的碱性比较大。这一反应缺乏很好的立体选择性，因此其应用价值不大。

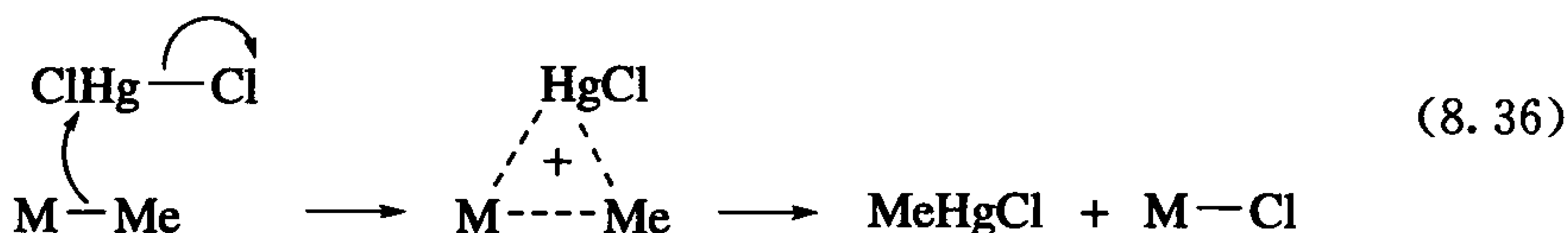



(8.34)

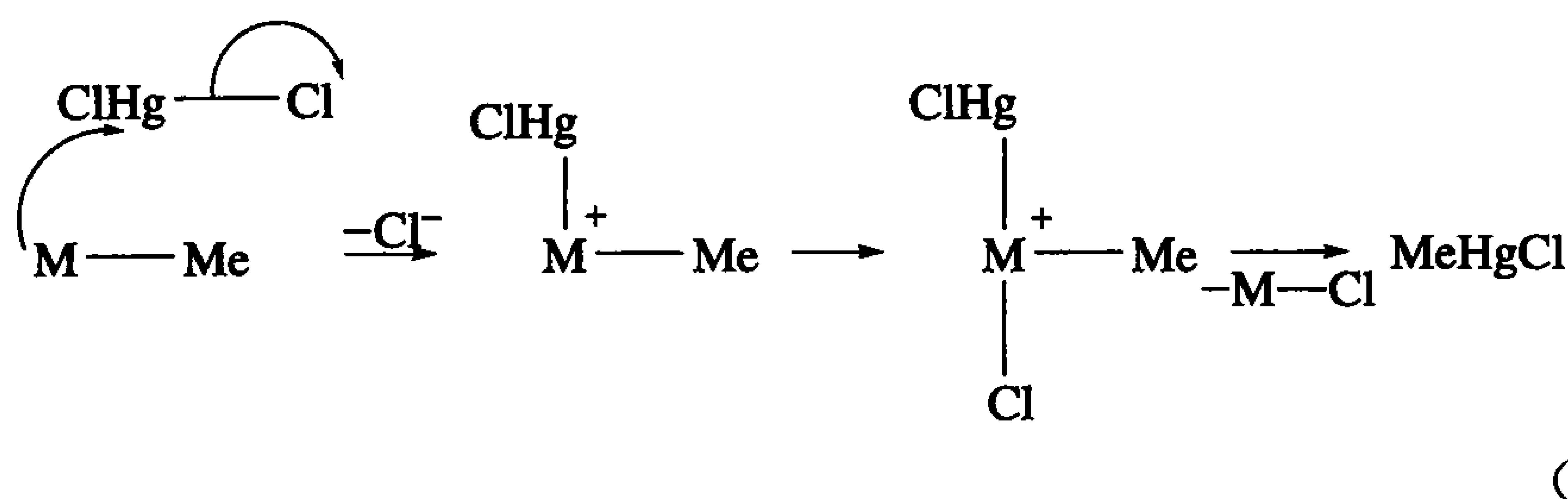



(8.35)

零电子配体 $HgCl_2$ 和 $HgCl^+$ 能像质子一样结合 18 电子的金属。我们并不清楚这一反应的亲电进攻是发生在 M—C 键上还是发生在金属上。这两种反应途径都能生成同样的产物 RHgCl，式 8.36 中解释了直接得到 RHgCl 的一种途径；式 8.37 中展示了另一反应途径，首先烷基金属与氯化汞反应形成烷基金属氯化汞配合物，随后这一配合物发生还原消除得到产物 RHgCl。由于没有分离到中间体，因此很难将这两种途径分开。我们将在第 16 章中讨论一个重要的过程，Hg(II)亲电进攻辅酶型维生素 $B_{12}$ 的甲基衍生物，将天然水中不同来源的汞离子转化为有毒的甲基汞离子。

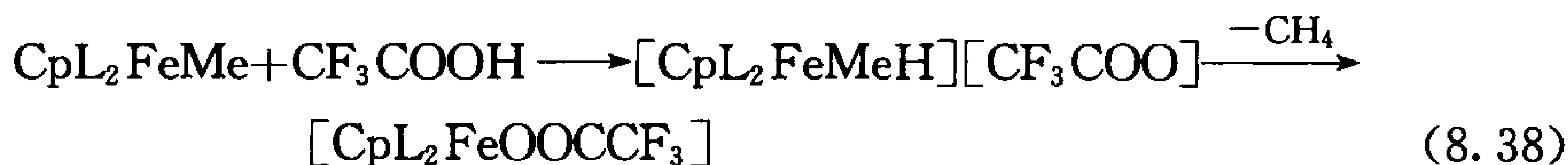



(8.36)



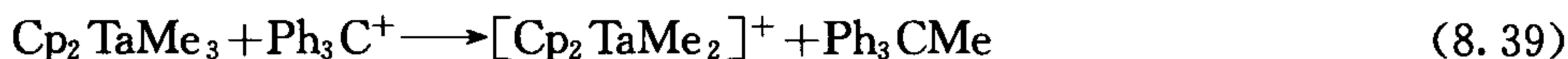

(8.37)

质子通常也能断开金属烷基键。对于阳离子金属和高负电荷的烷基这一反应更容易发生。对于 RLi、RMgBr 和许多前过渡金属烷基物，甚至水也是一种很好的质子源。而对后过渡金属则需要强酸和更剧烈的条件。

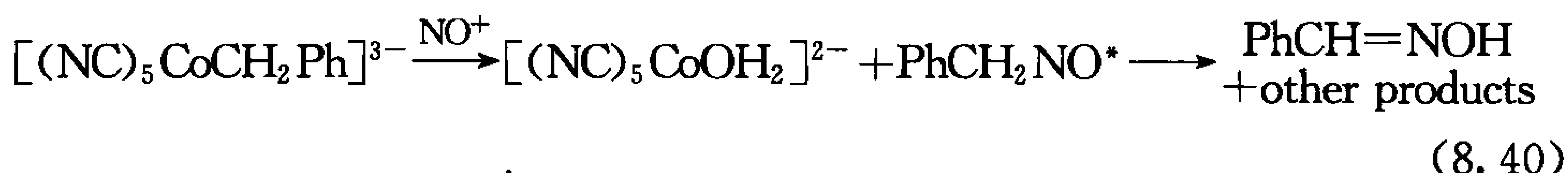


$$CpL_2FeMe + CF_3COOH \longrightarrow [CpL_2FeMeH][CF_3COO] \xrightarrow{-CH_4} [CpL_2FeOOCCF_3] \quad (8.38)$$

其他熟知的亲电试剂与金属烷基的反应见如下例子。

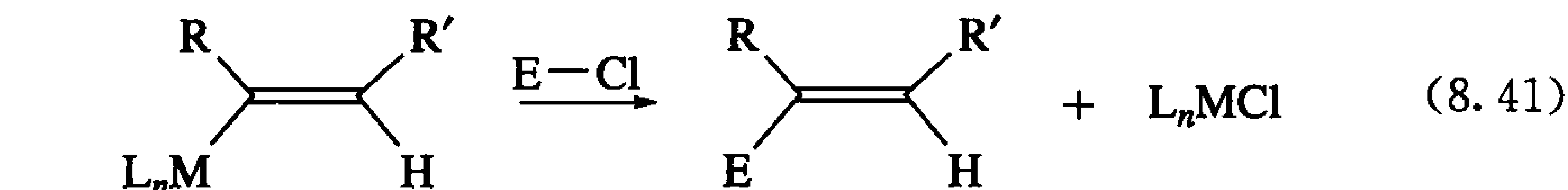


$$Cp_2TaMe_3 + Ph_3C^+ \longrightarrow [Cp_2TaMe_2]^+ + Ph_3CMe \quad (8.39)$$

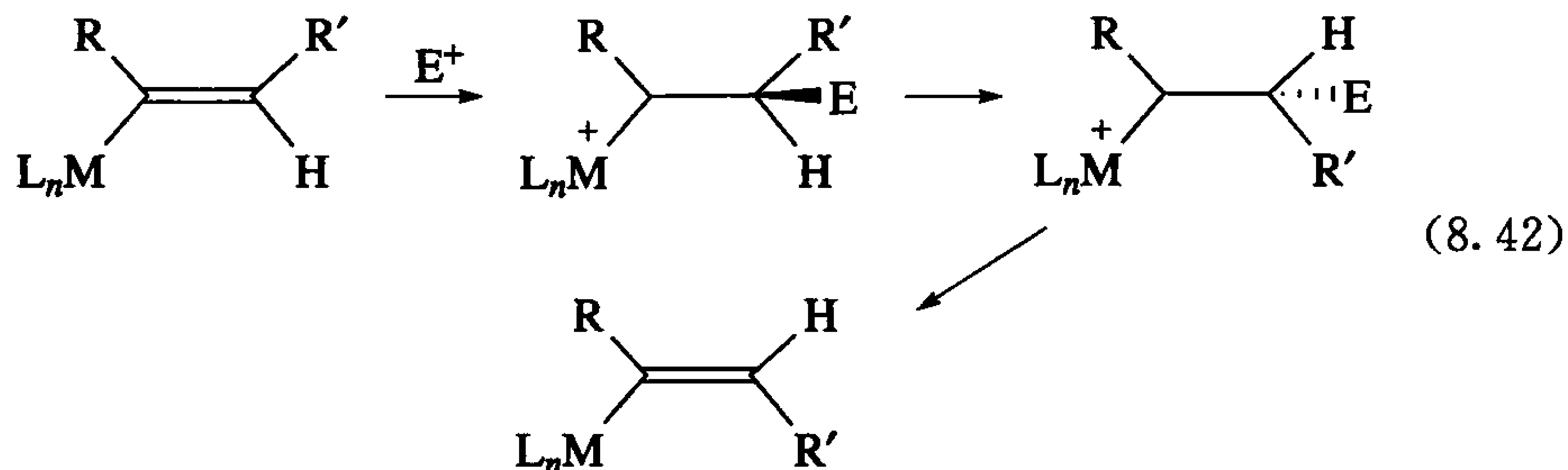


$$[(NC)_5CoCH_2Ph]^{3-} \xrightarrow{NO^+} [(NC)_5CoOH_2]^{2-} + PhCH_2NO^* \longrightarrow \begin{matrix} PhCH{=}NOH \\ +\text{other products} \end{matrix} \quad (8.40)$$

因为亲电试剂有时能对 $\beta$ 碳发生可逆加成，所以乙烯基的亲电攫取反应中不能总是观察到其保持构型的产物(式 8.42)。式 8.42 中卡宾中间态的 C—C 单键能自由地旋转，导致其立体化学发生变化。



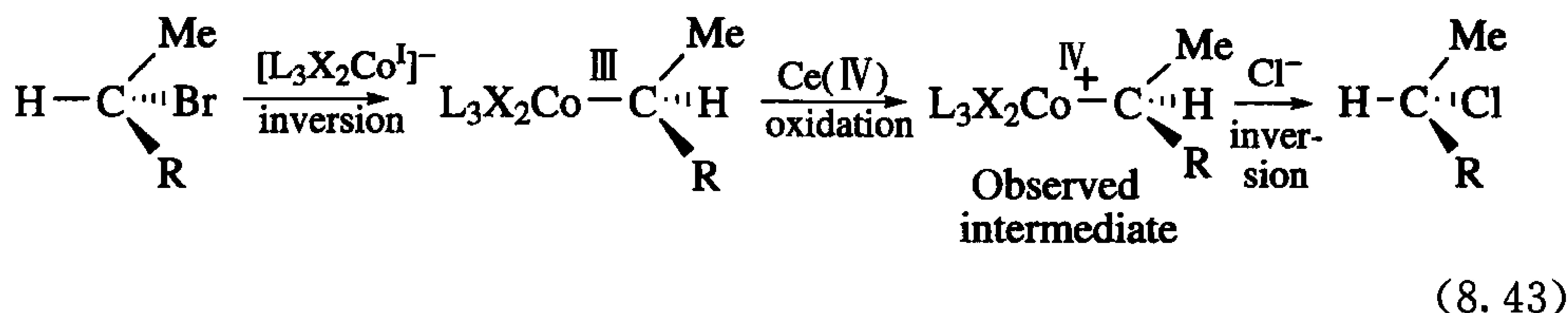

(8.41)




(8.42)

卤素是亲电试剂，它能容易断开许多金属烷基形成卤代烷烃。通常机理中涉及金属的氧化(式 8.43，L＝dmg；R＝$n$-hexyl)。这样能增加烷基的亲电性，并产生卤离子。在卤离子的作用下烷基会发生亲电攫取反应。我们知道烷基 Co(Ⅲ)能发生同样的反应，用 Ce(Ⅳ)把 Co(Ⅲ)氧化成 Co(Ⅳ)中间态，而这一中间态很稳

定并能用 EPR 在−50℃检测到。




(8.43)

正如我们在 7.3 节中看到的，一些反应在第一步中通过亲电攫取一个烷基插入到 M—R 键中。最常见的是 $SO_2$ 的插入，而同时也认为 $SO_3$、$(CN)_2C=C(CN)_2$ 和 $CF_3CCCF_3$ 也能以同样的方式反应。

对于金属烷基物与亲电体的反应，选择性地在 α 碳上攫取一个取代基形成金属卡宾。



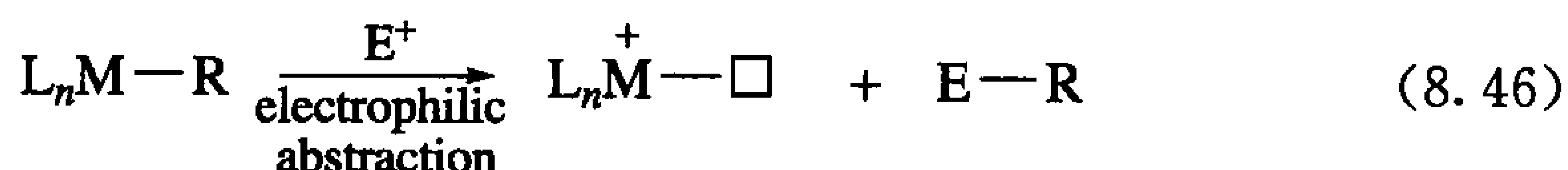
$$Tp(CO)LWCH_3 + Ph_3C^+ \longrightarrow [Tp(CO)LW{=}CH_2]^+ \quad (8.44)$$[16]



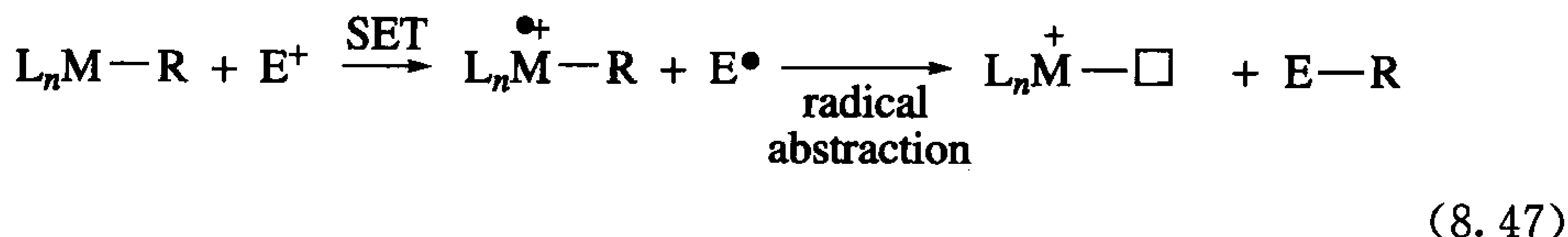
$$Cp(CO)_2Fe{-}CF_3 + BF_3 \longrightarrow [Cp(CO)_2Fe{=}CF_2]^+ BF_4^+ \quad (8.45)$$

## 8.6　单电子转移途径[17]

有时很难从真正意义上区分一个反应是一步过程还是两步过程。一步过程是指涉及一对孤电子参与亲电攫取或加成(式 8.46)，两步过程是指涉及单电子的转移(SET)形成自由基中间体(式 8.47)。



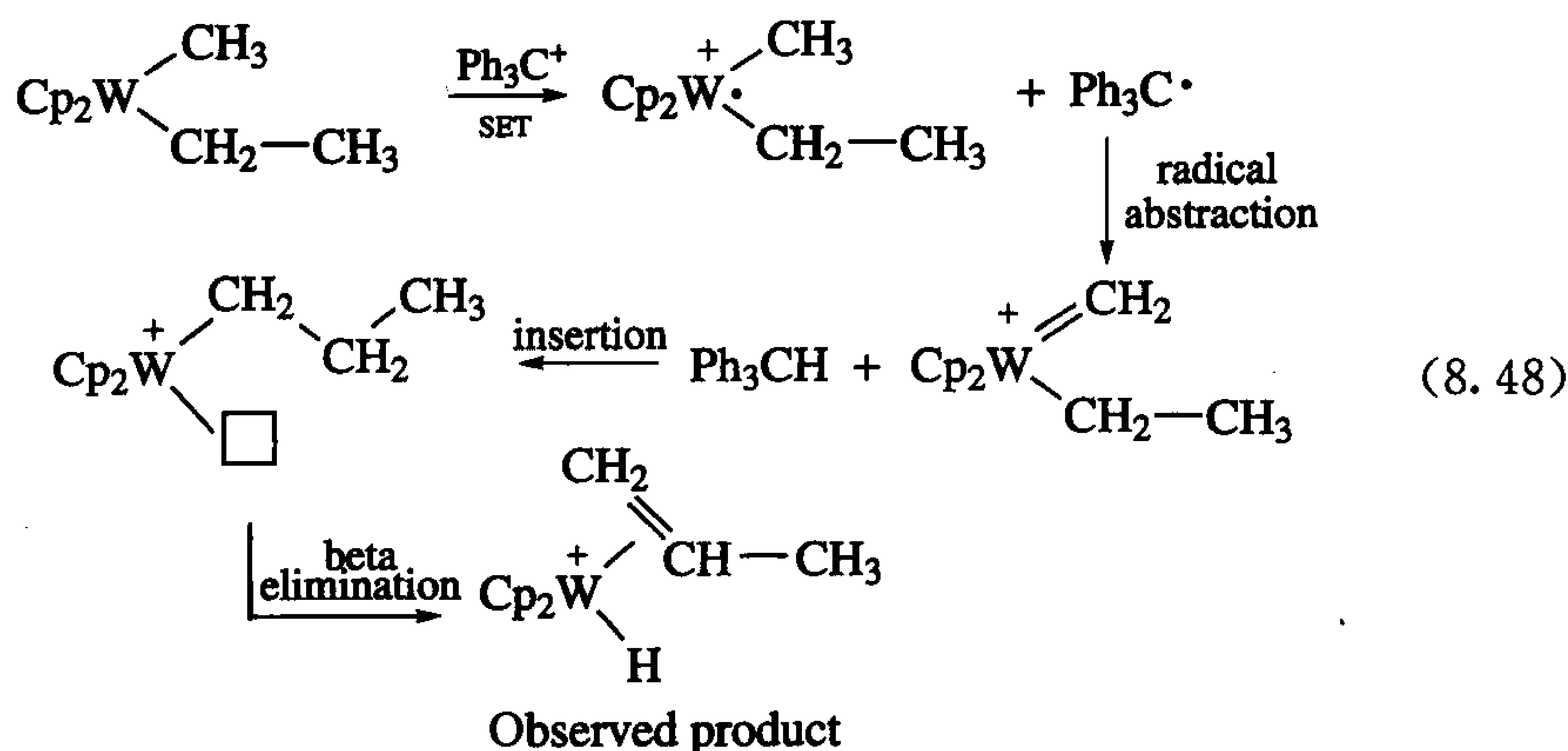

(8.46)




(8.47)

亲核反应也与亲电反应一样很难区分。在卤代烃对金属的氧化加成反应中，我们已经注意到这一点(6.3 节)。反应要么是一个 $S_N2$ 过程即对金属的亲电加成，要么是通过单电子转移形成自由基中间体，这两个过程都能生成同样的产物。其他类似的例子有迁移插入的质子化，金属单电子转移氧化的亲核攫取反应(7.1 节)以及通过卤素引起的烷基亲电攫取反应(8.5 节)。

Hayes 和 Cooper[18]通过用能发生单电子转移的亲电试剂，从金属烷基出发描述了攫取反应。他们发现在一些亲电攫取反应中，甲基上的 α 氢攫取优先于乙基上的 β 氢攫取。因为攫取 H 原子通常发生在最弱的 C—H 键上，因此认为金属烷基 α 位的 C—H 键比 β 位的 C—H 键更弱。




亲核体也能发生单电子迁移反应。Hamon 和 Lapinete 及其合作者[19]通过 EPR 观察到 $[Cp^* Mo(CO)_3(PMe_3)]^+$ 与 $LiAlH_4$ 反应生成顺磁性的 $Cp^* Mo(CO)_3(PMe_3)$。这一 19 电子的配合物很容易失去 CO 形成 $[Cp^* Mo(CO)_2(PMe_3)]$，随后它从溶剂 THF 中攫取 H·形成最终产物 $Cp^* MoH(CO)_2(PMe_3)$。

## 8.7　带有金属配合物的有机自由基的反应

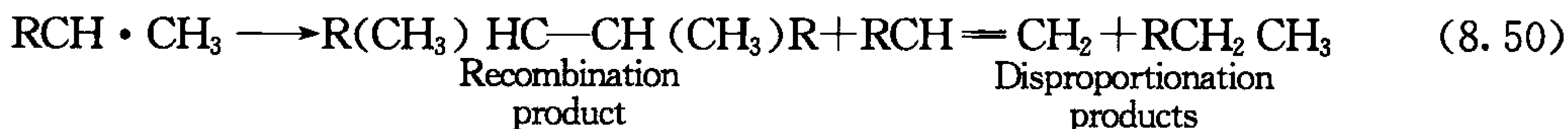
对于带有金属配合物的有机自由基的反应比亲电和亲核进攻我们了解的更少[20]。如果起始原料是 18 电子的配合物，那么生成的产物将是活泼的 17 电子或 19 电子的配合物，因此反应最初产物的性质要从最终产物才能推导出来。对 17 电子起始配合物的加成能很好地识别及最容易被检测，以致最终生成 18 电子配合物。例如，在式 8.49 中，我们知道自由基与 $[Co^{II}(dmg)_2py]$ 能很快地反应。金属氧化态会增加一个单位，无论加成发生在金属上还是配体上。



$$[Co^{II}(dmg)_2py] + R\cdot \longrightarrow [RCo^{III}(dmg)_2py] \qquad (8.49)$$

我们把这一过程视为 6.3 节中的自由基氧化加成的一部分，同时也认为典型的自由基重排可用来检测自由基中间态的存在(如式 6.20)。

按式 8.50 和式 8.51 所示的途径，有机自由基的反应非常快，只有当自由基能与金属迅速发生反应才能和这些反应竞争。



$$RCH\cdot CH_3 \longrightarrow \underset{\text{Recombination product}}{R(CH_3)HC{-}CH(CH_3)R} + \underset{\text{Disproportionation products}}{RCH{=}CH_2 + RCH_2CH_3} \qquad (8.50)$$



$$R\cdot + solvH \longrightarrow RH + solv\cdot \qquad (8.51)$$

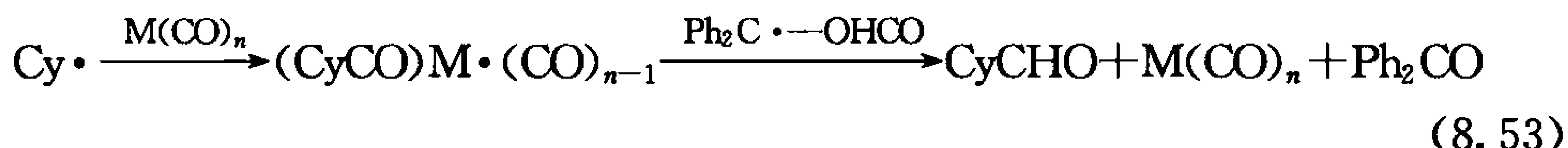
式 8.51 的反应意味着在反应中我们必须仔细地选择反应溶剂，否则由溶剂产生的自由基也可以进攻金属配合物。带有强的 X—H 键的溶剂如水、叔丁醇、苯、乙酸有抵抗质子离去的能力，而 THF、$Et_2O$、$CH_3C_6H_5$ 和 $CH_3COCH_3$ 却很少有

抵抗质子离去的能力。

自由基攫取反应是不常见的现象，但它是式 8.48 反应中的一步，还被用来解释由 $O_2$ 和 $BEt_3$ 引发 $Cp_2Fe_2(CO)_4$ 的取代速率提升的原因。在这一反应中，$O_2$ 和 $BEt_3$ 形成的自由基 Et· 能从金属配合物当中攫取 CO 并形成 EtCO· 和一个能发生取代反应的配位不饱和的 17 电子铁配合物。Goldman 等[21]报道了对 $IrCl(CO)_2(PMe_3)_2$ 中的 CO 的自由基加成反应，在环己烷溶液中通过苯乙酮光解产生 $C_6H_{11}$·（简写为 Cy·），随后也检测到有机产物 CyCHO 的生成。

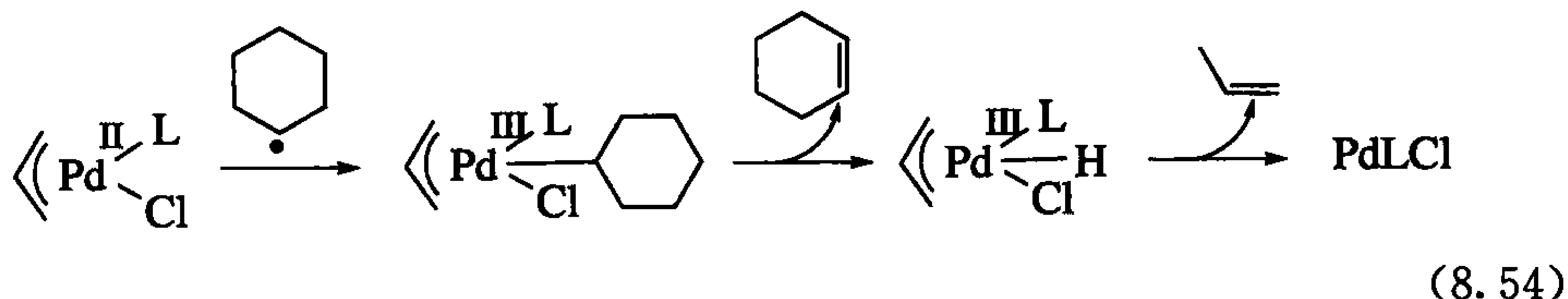


$$Ph_2CO \xrightarrow{h\nu} Ph_2CO^* \xrightarrow{CyH} Ph_2C\cdot{-}OH + Cy\cdot \quad (8.52)$$



$$Cy\cdot \xrightarrow{M(CO)_n} (CyCO)M\cdot(CO)_{n-1} \xrightarrow{Ph_2C\cdot{-}OHCO} CyCHO + M(CO)_n + Ph_2CO \quad (8.53)$$

Baird 等[22]研究发现从 $PhN{=}NCPh_3$ 所产生的自由基 Ph· 和 $Ph_3C$· 能与 ($\eta^3$-allyl)$PdCl(PPh_3)$ 和[($\eta^3$-allyl)$PdCl(PPh_3)]_2$ 反应分别生成苯基钯配合物、$PdPhCl(PPh_3)$ 和反式的 $PdPhCl(PPh_3)_2$；同时 $Ph_3C$·攫取烯丙基生成 $Ph_3CCH_2CH{=}CH_2$。[Cy(dmg)$_2$(pyridine)cobalt(III)]光解形成的环己烷自由基与($\eta^3$-allyl)$PdCl(PPh_3)$反应生成环己烯和丙烯（可能通过式 8.54 反应进行）；产物中不含 Pd。




(8.54)

自由基捕获剂，如加尔万氧基自由基、四甲基哌啶氧化物和 DPPH (Q·)通常被用来检测溶剂当中自由基 R· 的存在，我们希望在反应中得到加成产物 Q—R。不幸的是，在有机金属化学中这一过程可能被误导，因为通常 Q· 从一些钯氢化物中攫取 H 的速率与有机金属反应中 Q· 与 R· 相结合的速率相当。$PdHPhCl(PPh_3)_2$ 以这种方式反应，而$[PdH(PEt_3)_3]BPh_4$ 是很稳定的，不会发生这一反应[23]。

配体上的自由基攫取反应也是有可能发生的。例如，在式 8.55 中，烷基自由基能从配位的水中攫取氢原子形成 R—H[24]。事实上把这一过程看成是配位水的 $H^+$ 的迁移和从 Ti(Ⅲ)中心 $e^-$ 的迁移可能更合适。



$$Cp_2ClTi^{III}{-}OH_2 + R\cdot \longrightarrow Cp_2ClTi^{IV}{-}OH + H{-}R \quad (8.55)$$

- 亲核加成比其他途径更具有可预测性(8.2 节)。
- 弱的反馈键有利于亲核进攻，而强的反馈键有利于发生亲电进攻。

## 参考文献


[1] B. Jacques, J. P. Tranchier, F. Rose-Munch, E. Rose, G. R. Stephenson, C. Guyard-Duhayon, *Organometallics* **23**, 184, 2004.

[2] S. E. Gibsom, H. Ibrahim, *Chem. Commun.* **2002**, 2465.

[3] M. A. Todd, M. L. Grachan, M. Sabat, W. H. Myers, W. D. Harman, *Organometallics* **25**, 3948, 2006.

[4] Y. H. Kim, T. H. Kim, N. Y. Kim, E. S. Cho, B. Y. Lee, D. M. Shin, Y. K. Chung, *Organometallics* **22**, 1503, 2003.

[5] J. Barluenga, K. Muniz, M. Tomas, A. Ballesteros, S. Garcia-Grande, *Organometallics* **22**, 1756, 2003.

[6] C. J. Bourgeois, R. P. Hughes, T. L. Husebo, J. M. Smith, I. M. GUzei, L. M. Liable-Sands, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, *Organometallics* **24**, 6431, 2005.

[7] J. Vicente, M. T. Chicote. M. D. Abrisqueta, M. C. R. de Arellano, P. G. Jones, M. G. Humphrey, M. P. Cifuentes, M. Samoc, B. Luther-Davies, *Organometallics* **19**, 2968, 2000.

[8] S. G. Davies, M. L. H. Green, D. M. P. Mingos, *Terahedron* **34**, 3047, 1978.

[9] J. A. Keith, R. J. Nielsen, J. Oxgaard, W. A. Goddard, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 12342, 2007.

[10] J. M. Takacs, X. T. Jiang, *Curr. Org. Chem.* **7**, 369, 2003.

[11] N. Aktogu, D. Baudry, D. Cox, M. Ephritikhine, H. Felkin, R. Holmes-Smith, J. Zakrzewski, *Bull. Soc. Chim. France* , **381**,1985.

[12] R. A. Henderson, *Angew. Chem. -Int. Ed. Engl.* **35**, 347, 1996.

[13] H. M. Seo, S. G. Lee, D. M. Shin, B. K. Hong, S. G. Hwang, D. S. Chung, Y. K. Chung, *Organometallics* **21**, 3417, 2002.

[14] A. Miedaner, J. W. Raebiger, C. J. Curtis, S. M. Miller, D. L. Dubois, *Organometallics* **23**, 2670, 2004.

[15] M. J. Mayor-Lopez, J. Weber. B. Mannfors, A. F. Cunningham, *Organometallics* **17**, 4983, 1998.

[16] T. B. Gunnoe, M. Surgan, P. S. White, J. L. Templeton, L. Casarrubios, *Organometallics* **16**, 4865, 1997.

[17] K. M. Smith, *Organometallics* **24**, 778, 2005.

[18] J. C. Hayes, N. J. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 5570, 1992.

[19] P. Hamon, L. Touper, J. R. Hamon, C. Lapinte, *Organometallics* **11**, 1429, 1992.

[20] K. E. Torraca, L. MeElwee-White, *Coord. Chem. Rev.* **206**, 469, 2000.

[21] W. T. Boese, A. S. Goldman, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 350, 1992.

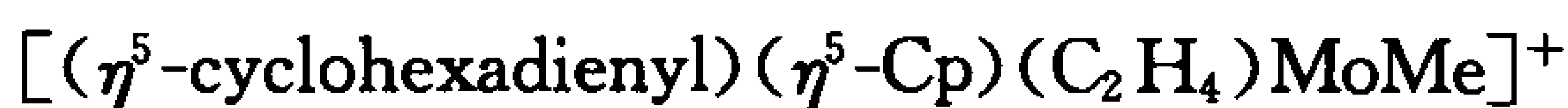
[22] S. J. Reid, M. C. Baird, *J. Organometal. Chem.* **689**, 1257, 2004.

[23] A. C. Albeniz, P. Espinet, R. Lopez-Fernandez, A. Sen, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 11278, 2002.

[24] J. Jin, M. Newcomb, *J. Org. Chem.* **73**, 7901, 2008.


## 练　习　题

1. 预测氢离子进攻以下配合物的位置：



$[(\eta^5\text{-cyclohexadienyl})(\eta^5\text{-Cp})(C_2H_4)MoMe]^+$

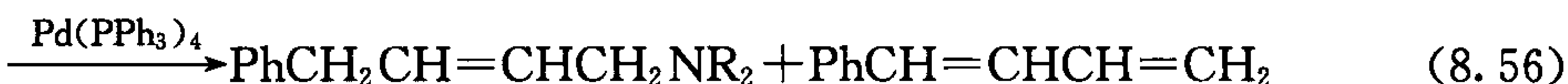

$[(\eta^5\text{-cyclohexadienyl})(CO)_3Fe]^+$


$[(\eta^5\text{-cyclobutadiene})(\eta^4\text{-butadiene})(\eta^3\text{-allyl})MoMe]^+$

2. 预测 $CpFe(PPh_3)(CO)Me$ 分别与 HCl、$Cl_2$、$HgCl_2$ 和 $HBF_4$/THF 反应的产物。

3. 解释以下反应的反应产物。



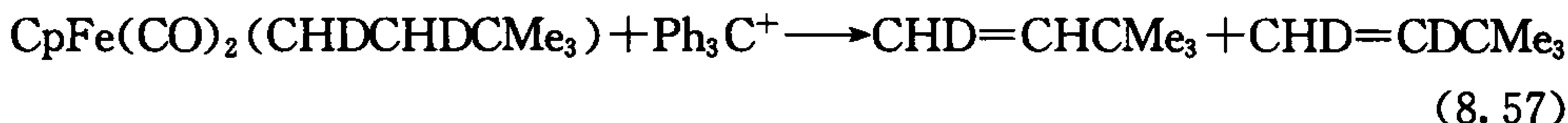


$$\text{Butadiene} + PhI + R_2NH \xrightarrow{Pd(PPh_3)_4} PhCH_2CH{=}CHCH_2NR_2 + PhCH{=}CHCH{=}CH_2 \quad (8.56)$$

4. $[CpCo(dppe)(CO)]^{2+}$(A)与一级醇 ROH 反应生成$[CpCo(dppe)(COOR)]^+$，$v_A(CO)=2100cm^{-1}$，对于 CO 配合物其频率是特别高的。$Br^-$通常不能取代羰基配合物中的 CO，但它能与 A 反应。为什么 A 的反应活性这么高呢？

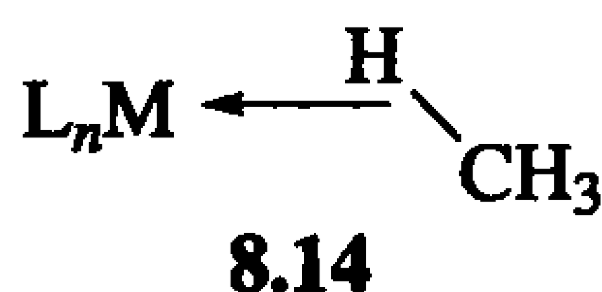
5. $MeO^-$对 PhCl 的亲核加成是非常慢的，而与$(\eta^6\text{-}C_6H_5Cl)Cr(CO)_3$ 反应非常快。写出反应产物，为什么配位能加速反应。

6. 用赤式或苏式来定义起始原料的立体化学，并预测以下亲电攫取反应产物的立体化学。然而对于 16 电子配合物 $L_nM(CHDCHDCMe_3)$能得到同样的产物，但立体构型则恰好相反。用机理来解释这一现象。



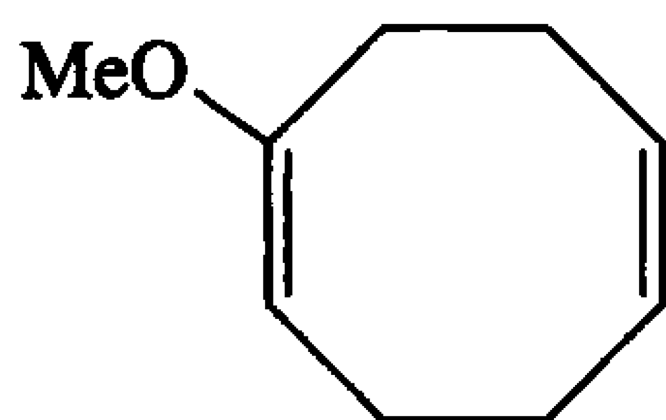
$$CpFe(CO)_2(CHDCHDCMe_3) + Ph_3C^+ \longrightarrow CHD{=}CHCMe_3 + CHD{=}CDCMe_3 \quad (8.57)$$

7. 用酸 HA 质子化 $L_nMMe$ 来合成 $L_nM(\eta^1\text{-H—CH}_3)^+$(**8.14**)，证实在这一反应中可能出现三种非正常的现象，请给出阻止其发生的方法。



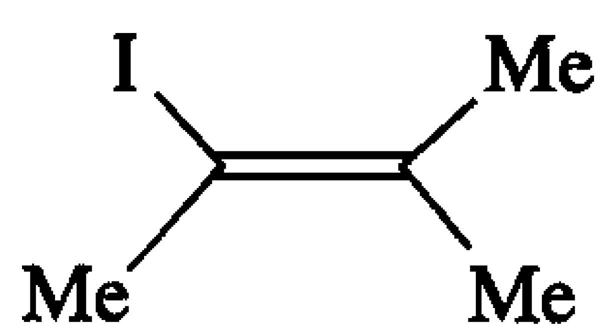
**8.14**

8. $(cod)PtCl_2$ 与 MeOH/NaOAc 反应生成$[\{C_8H_{12}(OMe)\}PtCl]_2$，并进一步与 $PR_3$ 反应生成 **8.15** 和 $PtHCl(PR_3)_2$。这一反应是怎么进行的？



**8.15**

9. $[CpFe(CO)(PPh_3)(Me)CCMe]^+$先与 $LiMe_2Cu$ 反应然后与 $I_2$反应生成 **8.16**。请解释这一反应。如果反应中使用 $LiEt_2Cu$ 将生成什么样的产物？




**8.16**

10. 为什么 $Me_3NO$ 是一个消除与金属配位的 CO 分子的良好试剂，而 $Me_3P$ 却不是？但对于配合物 $Mo(dppe)_2(CO)_2$，$Me_3NO$ 也不起作用，为什么？能否找到一个比 $Me_3NO$ 更活泼的 O-配位试剂。

# 第9章 均相催化

有机金属化学最重要的应用之一是催化有机反应[1-5]，这也是有机金属化学整个研究领域飞速发展的一个重要因素。如今，有机金属催化剂已在制药、精细化工和日化工业中广泛应用，并且无疑会对解决未来的能源和环境问题做出贡献。有机金属催化剂也经常在有机合成中使用。催化剂是一种添加剂，添加少于化学计量的催化剂可以在较低的温度下引发某化学反应，该温度低于该化学反应在非催化条件下发生反应所需的温度。催化剂也能改变反应路径和产物。例如，催化剂可以控制乙烯和氧气的氧化反应是生成环氧化物还是乙醛。

在催化反应中，催化剂首先与反应物或底物结合，引发目标反应，然后生成产物并使催化剂再生。催化剂通过重新与反应物结合再次进入催化循环体系中。一种典型的催化剂在适量乃至痕量时，都能参加至少 $10^1 \sim 10^6$ 次的催化循环。这里，我们所讨论的催化剂是可溶性配合物或者称为均相催化剂，与之相对的是多相催化剂，如钯碳。之所以用这些名称是因为在均相中，催化剂和底物在同一相。而在多相中，反应发生在固体催化剂的表面。有些反应两种催化剂都适用，如加氢反应，但是有些反应目前只局限适用于其中一种。例如，氧气氧化乙烯在多相银催化下生成环氧化物，而 Wacker 反应则是用均相 Pd(II)催化剂在空气中将乙烯氧化成乙醛。

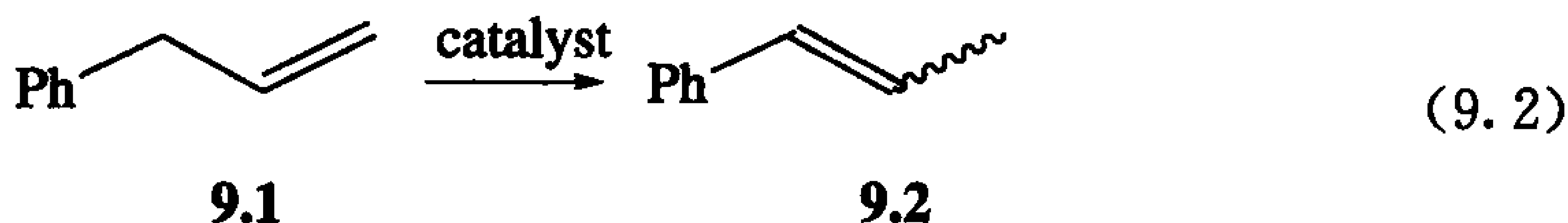
均相催化还包括了普通酸、碱催化剂和非有机金属催化剂。例如，$Fe^{2+}$ 催化 $H_2O_2$ 的分解。由于在均相体系中可以应用强有力的分析方法，其催化机理的研究显得简单得多。例如，使用 NMR 法既可以确定结构又可以跟踪反应动力学。均相催化剂的缺点在于催化剂很难与产物进行分离，有时需要用到特殊的分离技术。但是在有些情况下，例如，在聚合物的合成中，产物却能和牢牢嵌入的催化剂一起使用。均相催化剂也能通过化学方法嫁接到固相载体上来改善催化剂和反应产物的分离。虽然有些催化剂理论上来说是异相的，但却常保留均相催化剂的特征，并且它的特性通常有悖于任何一个经典的多相催化剂，此类催化剂有时被称为多相化均相催化剂。通过推测反应中间体的结构和反应步骤的机理，在均相催化体系中发展出来的原理对经典多相催化领域的影响也正在日益加深。

催化剂能使反应在较低的温度下发生，这在商业应用中能节约能源。催化剂通常使得目标产物的选择性更高，减少产物的分离问题，以及避免必须作为废弃物而丢弃的副产物。选择性也可以通过改变配体来调控，合成在无催化剂下不生成的产物。随着纯光学活性药物的需求量越来越大，除了酶催化之外，不对称催化作

为能大规模合成该类产物的唯一实用方法已经引起人们的关注。旧的工业化生产过程不可避免地产生副产物，而这些副产物都是不得不丢弃的，如无机盐类。环境问题促使了“原子经济”(atom economy)[6,7]概念的提出，这种理念认为所有反应物中的原子全部用来形成产物的反应才是最高效的过程，此时废物的生成最少。例如，12.1 节中的孟山都(Monsanto)过程把甲醇和一氧化碳完全转化成乙酸，没有原子遗留，所以此过程是原子经济的。原子的经济性能通过式 9.1 中的理论数值来衡量。

$$\text{Atom economy}(\%)=\frac{\text{mass of desired products}}{\text{mass of total products}}\times 100\% \tag{9.1}$$

如式 9.2 所示，烯丙基苯(底物)异构化成丙烯基苯(产物)的经典反应可以用很多过渡金属配合物来催化。通常，反应底物与作为催化剂的金属配合物先发生络合。接着，该金属使反应物进行重排组合。最后，产物与催化剂解离。释放出的金属催化剂又与新的底物相结合，再一次进入催化循环。




(9.2)

在我们着手为某个反应寻找催化剂之前，如式 9.2 中的反应，首先要考虑的是热力学是否有利于该反应。如果想实现热力学上不允许的目标反应，例如，将 $H_2O$ 转化成 $H_2$ 和 $O_2$，则需要以某种方式提供必要的动力。有很多提供动力的方法，例如，把一个很容易进行的过程和不容易进行的过程相结合，像自然界通常处理高能分子 ATP(三磷酸腺苷)的水解，或者我们能利用一个或多个光子的能量，如在光合作用中一样，或者我们可以选择性的移除产物(如通过蒸馏)。

通常，催化剂只是增快反应速率，但不会改变化学平衡。化学平衡是由底物和产物的相对热力学稳定性决定的(我们将在 12.4 节讨论避免这种局限的方法)。图 9.1a 表明一个观点：底物 S 不如产物 P 稳定，所以反应最终达到一个更有利于 P 的化学平衡。就 **9.1** 转化成 **9.2** 而言，**9.2** 中存在更多的共轭，足以保证产物在热力学上比原料更稳定，所以该反应确实是热力学控制的。通常，底物在重组之前就和金属相结合了。这类中间体在图 9.1 中用“M·S”表示。它可能会被认为必须要有强大的结合力。稍作思考就可以知道事实并非如此。如果结合力太强，M·S 将会太过稳定，到达“M·TS”所需的活化能可能会和由 S 在无催化反应条件下到达 TS 所需的一样大。底物与金属的结合力也不能太弱，否则它可能不会和金属结合，不能被金属激活。同样地，产物 P 通常会形成配合物 M·P。产物 P 与金属的结合力必须最弱，否则 S 将无法置换 P，并且反应中的产物会使催化剂中毒而失去活性。其中许多观点也被应用到自然界中的均相催化系统中，如酶化学[8,9]。

每个催化周期对应一个催化数(每摩尔催化剂催化产生 1 mol 的产物)。催化

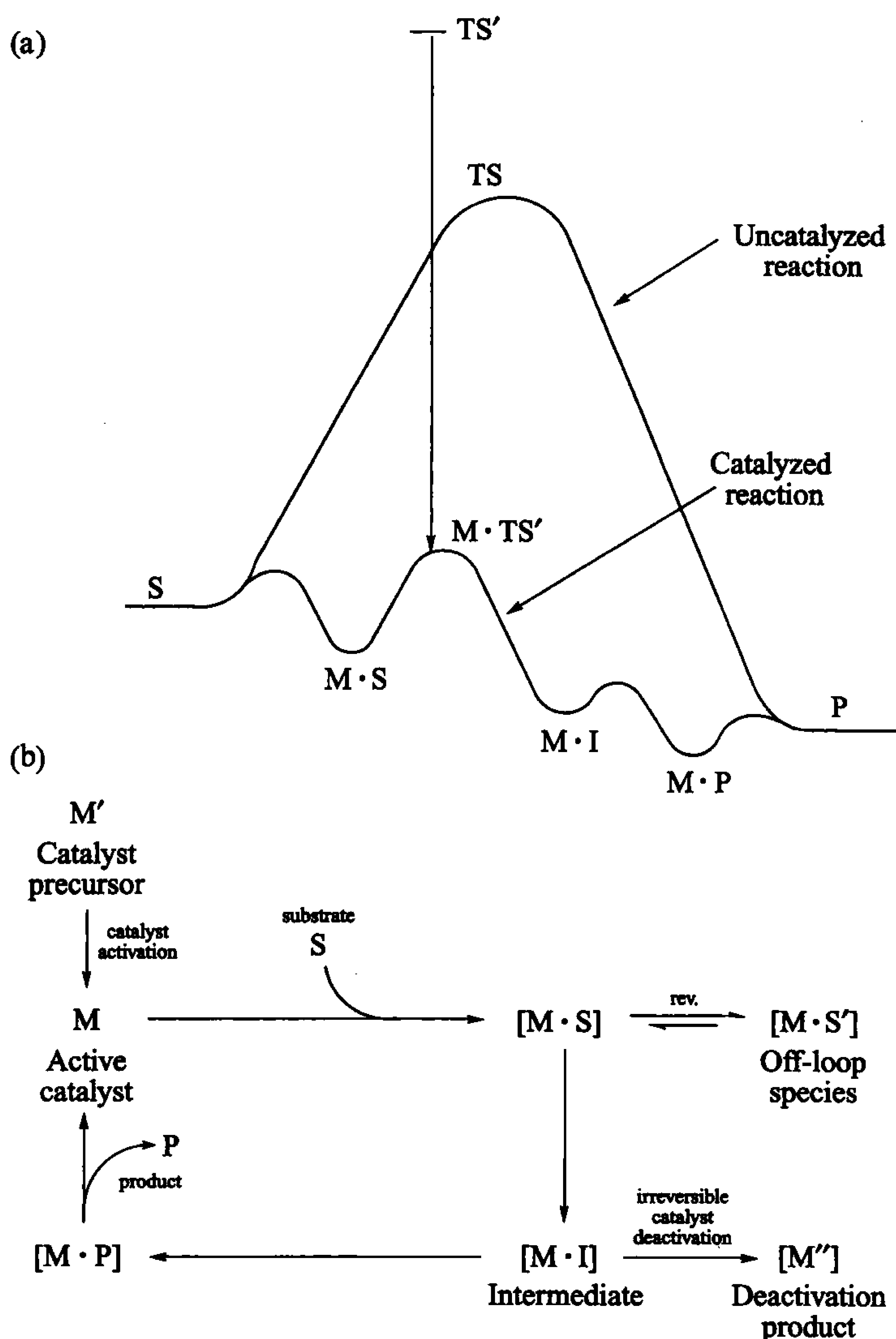



图 9.1　(a) 催化剂降低反应的活化能，底物 S 通过非催化过程转化成产物 P，经过高能量过渡态 TS。而在金属催化下则通过一个不同的过渡态 TS′，该过渡态在游离状态下是非常不稳定的，然而当和催化剂结合后形成 M·TS′却可以存在。箭头代表 M—TS′键合能，此时催化过程和非催化过程不一定必须得到相同的产物；(b) 典型催化循环的示意图

速率能够非常方便地通过转化频率(turnover frequency，TOF)来换算，转化频率是以单位时间(通常是每小时)的转化率来衡量；失活前催化剂的寿命都是通过总转化数来衡量的。

对大部分过渡金属催化剂来说，催化路径与非催化反应的路径完全不同，如图 9.1a 所示。催化反应通常是通过某种金属使中间体稳定的多步机理，这种中间体

只有吸附到金属上才稳定，而不是通过高能的非催化过渡态 TS。图 9.1 显示了一种新的过渡态 M·TS′。TS′结构在无金属存在的情况下是极度不稳定的，但是由于结合能很高，M·TS′比 TS 更加有利，所以反应都是经过催化路线来完成的。不同的金属催化剂也许能够稳定不同过渡态 TS″——导致生成完全不同的产物，因此对于相同的反应原料，不同催化剂作用下可以生成不同的产物。

在化学计量反应中，M·TS′过程将会是缓慢的，或者说是速率决定步骤。在催化反应中，系统的循环性表明了所有步骤都是以相同速率进行的。例如，在一个圆形轨道中，单位时间经过每个点的列车数平均相同。在催化过程中，慢的步骤称为转化限制步骤。降低此步骤能垒的任何改变都可以增加 TOF。改变其他步骤中的能垒对 TOF 不起作用。要获得一个高的 TOF，我们需要每个中间体的结合力都不能太强（否则它们也许会过于稳定，不再发生反应），并且每种过渡态的能量也不能过高。事实上，整个反应的分布均不能偏离比较狭窄的自由能范围，并且这个自由能要在反应温度下容易达到。即使这些条件都已经具备，一种催化剂也可能经过很少的几次催化循环就失活了。在催化循环中，如果失活反应的速率比有效反应快，就会有这种失活的情况发生。催化剂失败的原因有很多，要作为一种成功的催化剂，通常必须要努力寻找合适的金属、配体、溶剂、温度以及其他条件。

图 9.1b 显示的是催化循环简图。活性催化剂 M 通常是相当不稳定的，所以都是由催化剂前体（或者前催化剂）M′原位形成。如果我们观察反应过程，例如，用 NMR，我们通常只能观察到 S 的消失和 P 的生成。减少底物的浓度[S]和增加金属的浓度[M]可能会使我们观察到配合物。我们也许只能观察到 M′，因为在任何给定的时间里，只有小部分的金属可能参与催化循环。即使观察到的金属片断似乎是一种中间体，我们也不能确定它是不是 M·S′，一种脱环片断。如果在反应过程中稳定地形成了某种片断，那么它可能是某种催化失活产物 M″，在这种情况下，因为[M″]浓度增大，催化速率将会降低。关于如何确定催化反应的机理可以参考一些优秀的专著[2,5]。

## 9.1 烯烃的异构化

许多过渡金属配合物都可以催化烯烃上氢取代基的 1,3-迁移，这是一个能使双键顺着分子链发生移动的具有网络效应的反应（如式 9.2）。这类反应在其他类型的催化烯烃反应中通常是副反应。最常见的机理有两种：其中一种是经过烷烃中间体（图 9.2a）；另外一种是经过 $\eta^3$-烯丙基中间体（图 9.2b）。每个循环都表明，所有的步骤都是可逆的，所以底物和产物都处于平衡状态，因此，尽管在反应初期能够形成一定非热力学比例的烯烃，但如果催化剂保持活性的时间足够长，最终会形成一定热力学比例的烯烃。在其他的催化反应中，我们有时会发现反应的最后

一步是不可逆的。在后面的章节里，我们会发现非热力学比例的形成具有非常重要的实际意义(如在不对称催化体系中)。

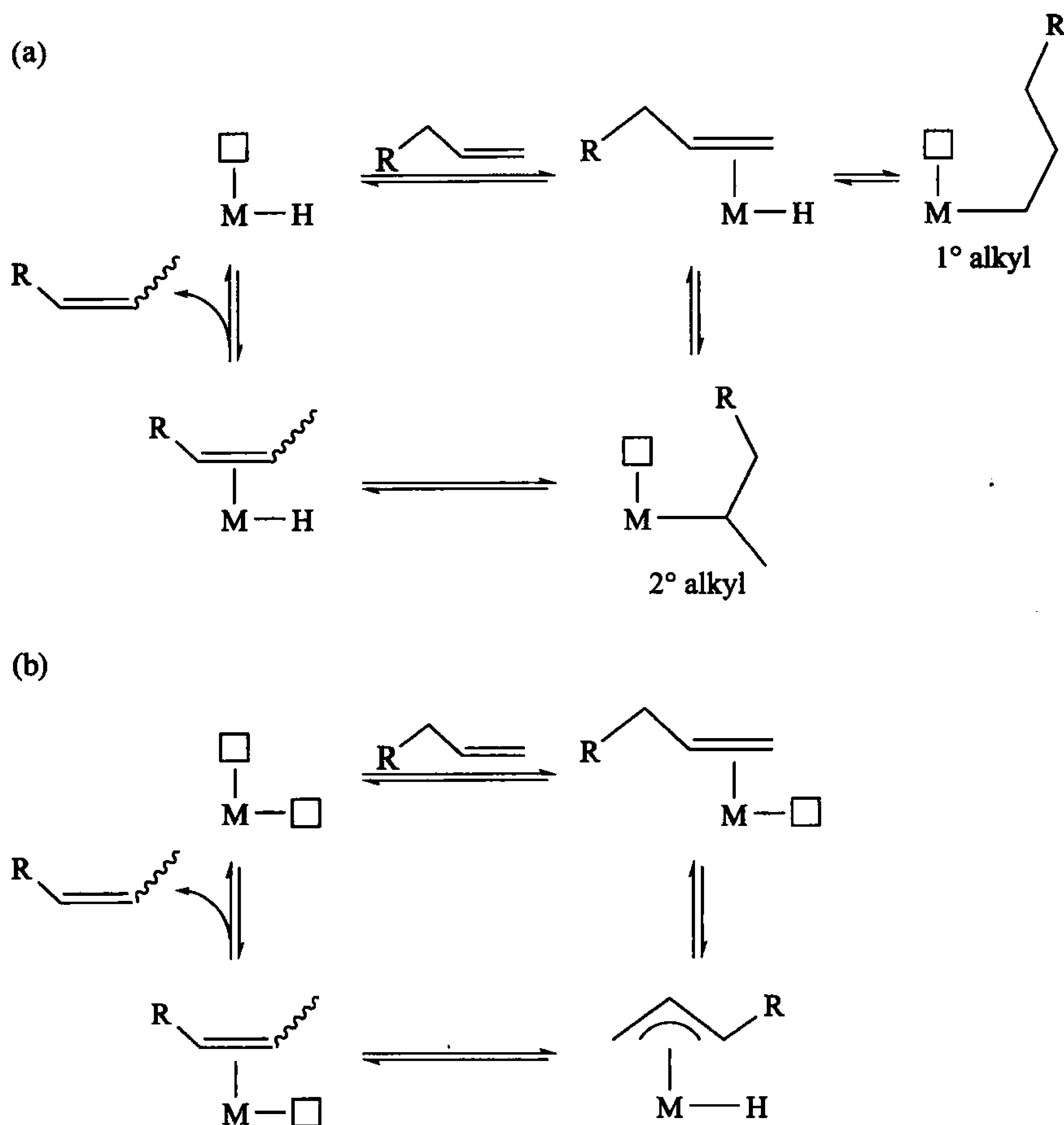



图 9.2 (a) 烯烃异构化的烷基机理；(b) 烯烃异构化的烯丙基机理。方形代表 2e 空轨道或配体

### 9.1.1 烷基机理

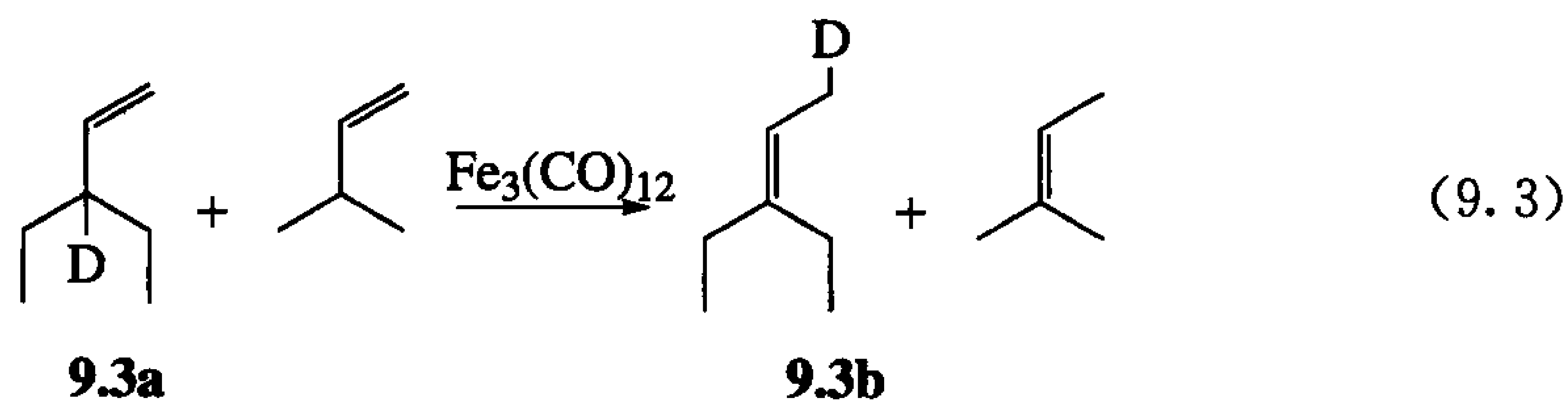
在烷基路线中，需要一个 M—H 键和空轨道。烯烃与金属先发生络合，之后 M—H 插入烯烃形成烷烃。对于 1-丁烯，根据插入的区域选择性，烷烃可能是 1°或 2°。如果形成的是 1°烷烃，$\beta$-H 消除只能形成 1-丁烯，但是 2°烷烃发生 $\beta$-H 消除往往更快，可以形成 1-丁烯、顺式 2-丁烯和反式 2-丁烯。然而，大多数催化剂更容易插入烯烃形成 1°烷烃，因此，1-丁烯经催化反应后重新回到 1-丁烯的催化循环是常见的，而有异构化产率的步骤更慢。形成顺反式 2-丁烯的初始比例取决于

催化剂；通常更有利于形成顺式的异构体。最终的顺反式比例取决于热力学，而通常更有利于形成反式异构体。一种典型的异构催化剂是 $RhH(CO)L_3$（L 为 $PPh_3$）[10]。由于这是一种配位饱和的 18e 片段，它必须消去一种配体，在这里配体是 $PPh_3$，形成配位不饱和的中间体（<18e）才能与烯烃结合。

### 9.1.2 烯丙基机理

当金属催化剂有两个 2e 空轨道却没有 M—H 键时采用这个机理。在用 $Fe_3(CO)_{12}$ 作催化剂时，这个机理已经被证明是成立的，在这个体系中，加热金属簇发生分裂所形成的“$Fe(CO)_3$”被认为是活性片段[11,12]。作为一种 14e 活性片段，通常 $Fe(CO)_3$ 不能在溶液中独立存在，但它可能与底物或产物相结合。在图 9.2 中的方形表示了一个空轨道或者一种不稳定的配体。在这个机理中，烯烃上活化烯丙基位置上的 C—H 键发生了对金属的氧化加成，产物是一种 $\eta^3$-烯丙基氢化物。现在，只需要发生还原消去就可以回到烯烃。同样，如果 H 回到了原来它离开的位置，那么就只是经过了一个没有异构化产率的循环。

可以用式 9.3 中 $C_5$ 和 $C_7$ 的烯烃混合物做一个交叉实验来证明这两种路径（6.5 节）[12]。如果是烯丙基机理，**9.3a** 中的 D 经过分子内的 1,3-迁移最终只形成相应的产物 **9.3b**。如果是加氢物机理，D 将会转移到催化剂上，并且通过氢交换依次转移到 $C_5$ 产物上。




(9.3)

## 9.2 烯烃的加氢反应

加氢催化剂[3,4]使烯烃上的 C=C 双键加氢形成烷烃。依据不同活化氢的方法可以将加氢催化剂分为三类：①氧化加成；②异裂活化；③均裂活化。

### 9.2.1 氧化加成

也许氧化加成是最重要的一类，其中 $RhCl(PPh_3)_3$（**9.4**，威尔金森催化剂）作为加氢催化剂已众所周知。在图 9.3 中表示了一种在某种条件下重要的催化循环。通过加氢形成二氢化物，这种氢化物会使其中一个 $PPh_3$ 配体不稳定（H 的高反位效应），从而为与烯烃的结合腾出位置。

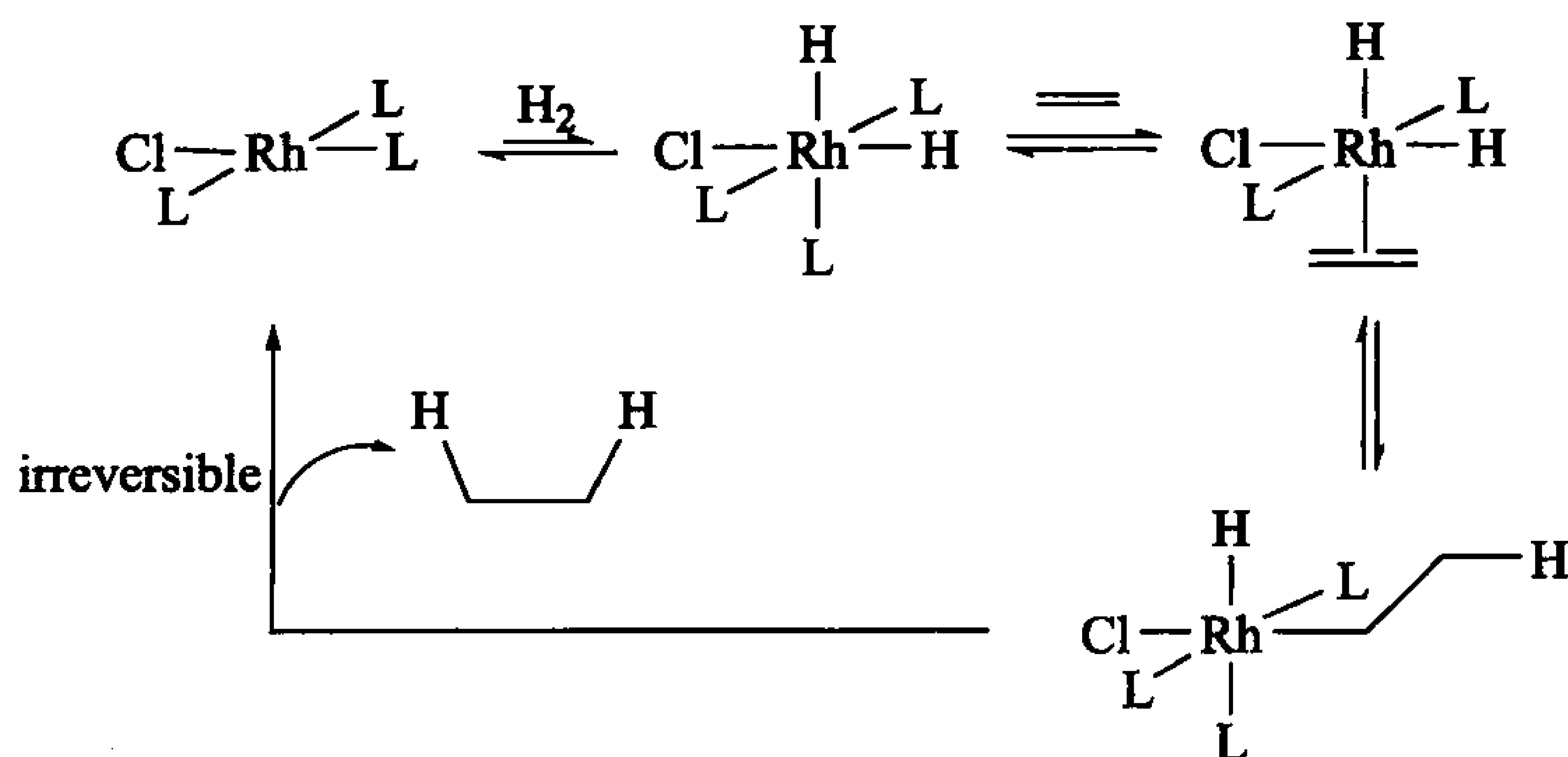
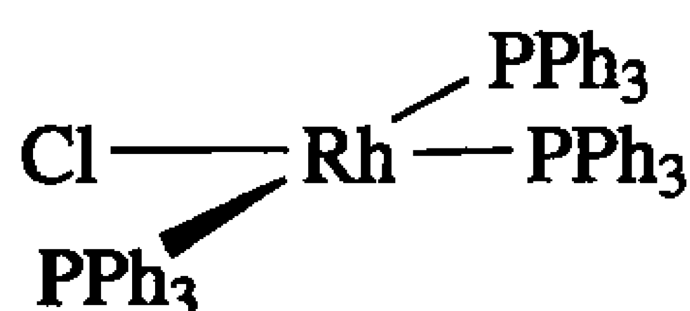



图 9.3　威尔金森催化剂催化烯烃氢化反应的机理。其他体系的机理也相同



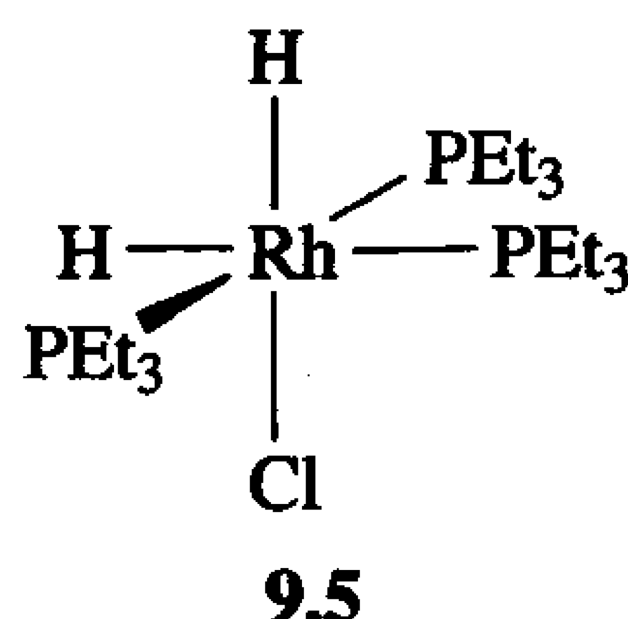

**9.4**

烯烃插入 Rh—H 键中，就像在异构化中一样，但是中间体烷基却不可逆地和第二个氢原子发生还原消除形成烷烃。这是一种理想的机理[2]。实际上，**9.4** 也能失去 $PPh_3$ 形成 $RhCl(PPh_3)_2$，而 $RhCl(PPh_3)_2$ 也可以通过卤桥二聚形成新的片段，这些片段都分别有各自的催化循环，这些循环在不同的条件下都很重要。事实上，$RhClL_2$ 和 $H_2$ 的反应比 $RhClL_3$ 要快得多，因而在大多数条件下，绝大部分的催化反应都是经由 $RhClL_2$ 来启动的。$H_2$ 与 3-配位的 $d^8$ $RhClL_2$ 发生氧化加成形成 5-配位的 $d^6$ $RhH_2ClL_2$ 比对应的 4-配位到 6-配位的转化更快，这与 6.5 节中讨论的 5-配位的 $d^6$ 的还原消除更快的趋势是一致的。在 Tolman 做的一个关键研究中[13]，$H_2$ 氛围下二氢化物可以通过 $^{31}P$ NMR 直接观察到，并且可逆地消除与氢处于反位的 $PPh_3$ 的过程可以通过共振信号度检测出来，正如 10.5 节所讨论的。图 9.3 表示 $H_2$ 在烯烃之前与金属加成的氢化物机理。有时烯烃也能与金属先加成（烯烃机理），如$[Rh(dpe)(MeOH)_2]BF_4$。

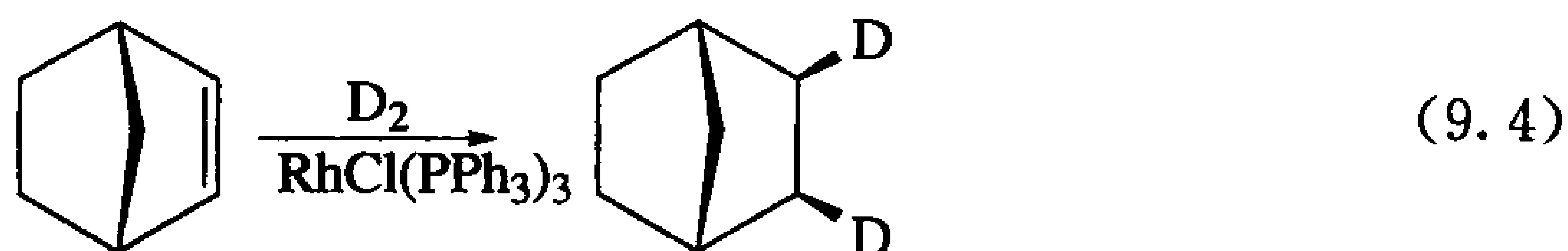
既然我们需要把两个氢和烯烃相结合，电子总数达到 4e、16e 的催化剂 $RhCl(PPh_3)_3$ 就需要脱掉一个配体才能完成，在这里就是 $PPh_3$。与 $RhCl(PPh_3)_3$ 不同的是，**9.4** 的类似物 $RhCl(PEt_3)_3$ 和氢气反应生成一个稳定的不具有催化活性的二氢化物 $RhH_2Cl(PEt_3)_3$，(**9.5**)。位阻较小的 $PEt_3$ 配体没有脱落，所以 **9.5** 不是一个活性催化剂。为了使含 $PEt_3$ 配体的 Rh 催化剂具有催化活性，原位生成预期的 $RhH_2ClL_2$ 中间体，我们可以投入 0.5 当量①的$[(nbd)Rh(\mu\text{-}Cl)]_2$ 和 2 当

① 当量为非法定单位，为遵从学科和读者的阅读习惯，本书仍沿用这一单位。

量的 $PEt_3$，使 P/Rh 比例达到 2，在氢气氛围下，将冰片二烯(norbornadiene，nbd)被氢化作用移除，就可以生成目标催化剂 $RhH_2Cl(PEt_3)_2$，它是一个具有催化活性的加氢催化剂。在很多体系中，催化剂的必不可少的关键条件就是配位不饱和，这样金属上才有空轨道。

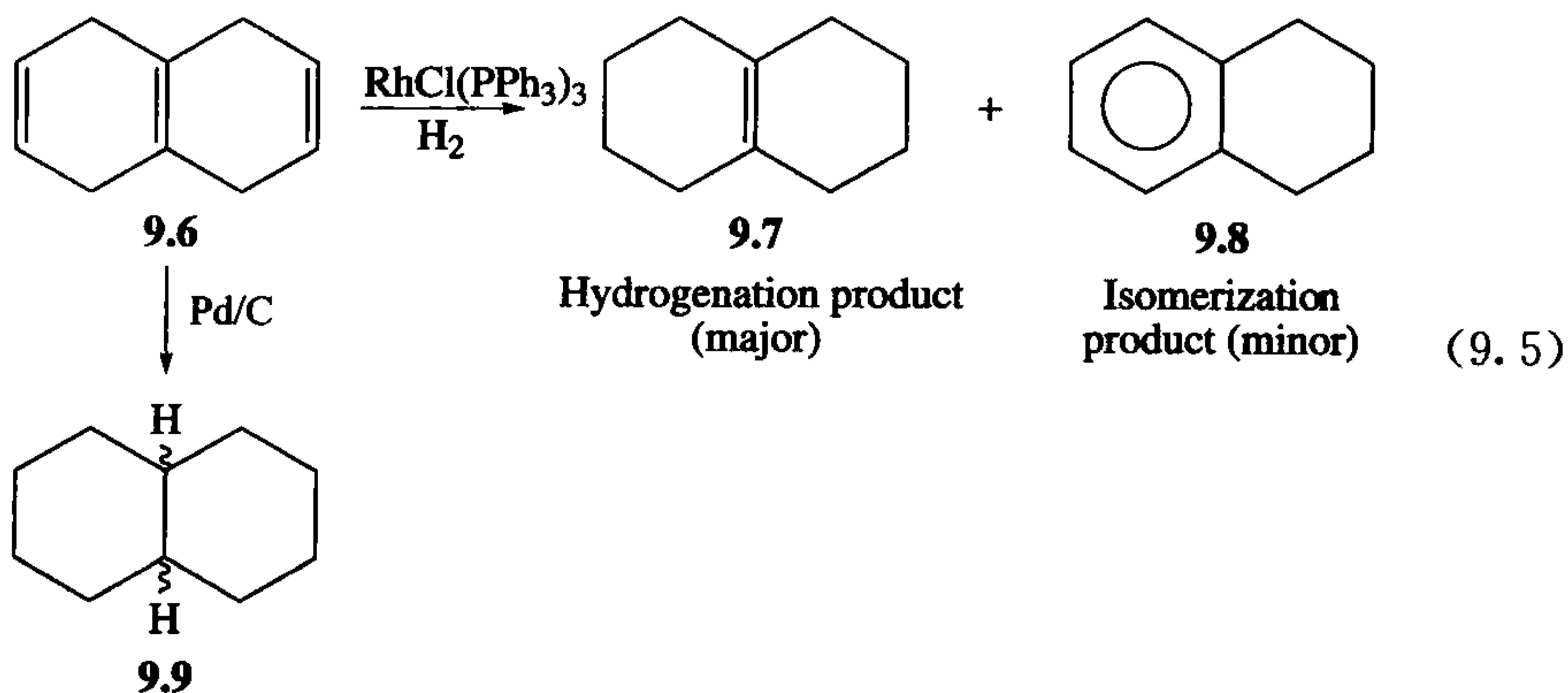



正如图 9.3 中的机理一样，氢对烯烃发生顺式加成，但只有某些特定情况下才是这样的。



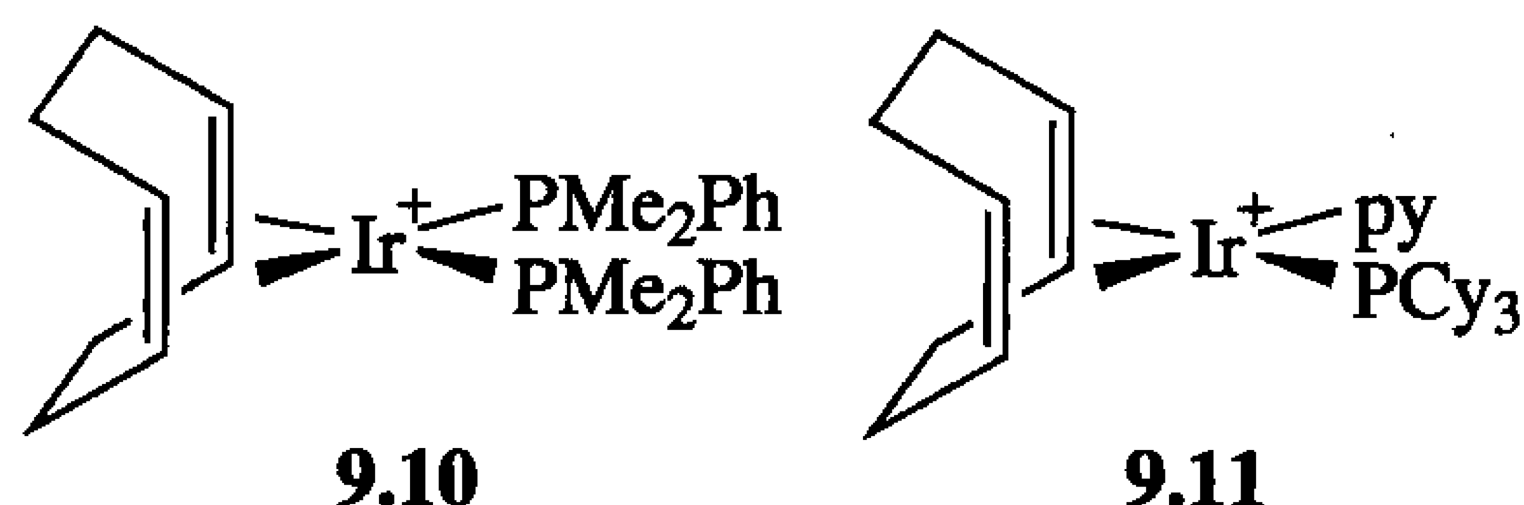

(9.4)

例如，在加氢催化过程中，异构化通常是一个次要的过程，因为烷基中间体在发生还原消去之前可能就发生了 $\beta$ 消除。更理想的催化剂，如 **9.4**，趋向于发生更少量的异构化。不同烯烃的选择性(加氢作用的速率按下列顺序变化：单取代的>二取代的>三取代的>四取代的=0)是由它们与金属结合的难易决定的；从根本上来说，烯烃作为配体的配位能力越弱加氢还原就越慢。这就意味着 **9.4** 使三烯 **9.6** 大部分还原成八氢化萘 **9.7**(式 9.5)。而多相催化剂不会有这种产物产生，只是生成异构化产物 1,2,3,4-四氢化萘(**9.8**)和完全饱和的十氢化萘(**9.9**)(式 9.5)。酮的 C=O 双键和亚胺的 C=N 双键都可以用某种催化剂成功还原。其他官能团，如—CN、—$NO_2$、—Ph 和—$CO_2Me$，能被多相催化剂还原，但不会被普通的均相催化剂还原。



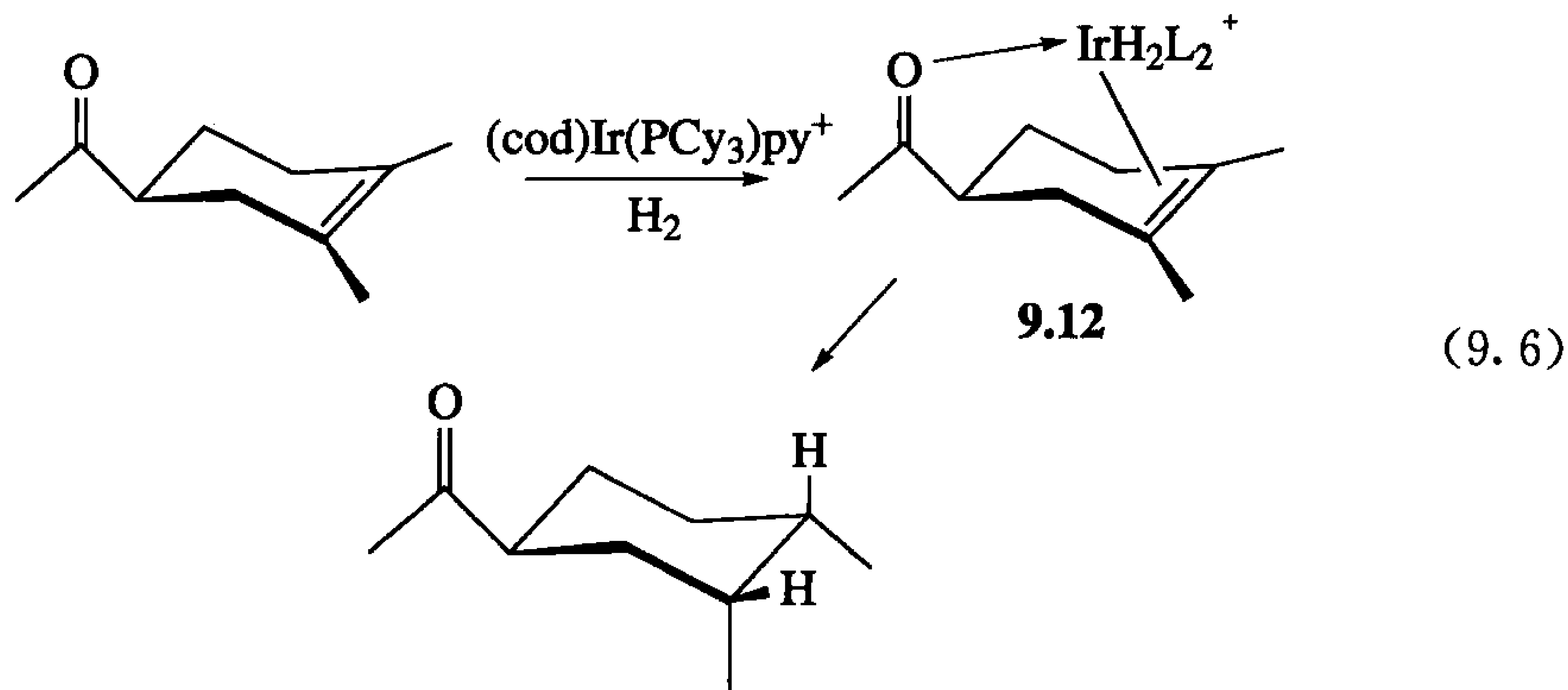

(9.5)

配合物 **9.4** 的铱类似物 $IrCl(PPh_3)_3$ 无催化活性，这是因为金属-配体的键作用力更强，使得二氢化物 $IrH_2Cl(PPh_3)_3$ 无法失去膦配体，通常第三过渡系列金属会发生这种情况。与 Rh 相似，只有 2 mol 的膦配体加到 1 mol 的金属上时，$[(cod)Ir(\mu\text{-}Cl)]_2$ 才具有催化活性。另外，可以通过某种“非配位”的阴离子取代氯和改变配体的方式得到一种更为有用的催化剂前体 $[(cod)Ir(PMePh_2)_2]^+PF_6^-$ (**9.10**) 和 $[(cod)Ir(py)(PCy_3)]^+PF_6^-$ (**9.11**)[14]。与无电荷的催化剂（如 **9.4**）相比，这类催化剂与溶剂结合得更加紧密（如乙醇）。例如，可以分离到配合物 $[IrH_2(solv)_2(PMePh_2)_2]^+PF_6^-$（其中 solv 为丙酮，乙醇或者水），这是因为氢和净正电荷使金属变成更强的路易斯酸。不像许多非正电催化剂，这些片段在空气中也很稳定，甚至耐卤烃。因此，这些催化剂可以在二氯甲烷中使用，它是一种络合力比乙醇弱得多的溶剂。化合物 **9.11** 有着不寻常的特性：它可以还原位阻很大的烯烃，比如 $Me_2C{=}CMe_2$。这可能是因为这类烯烃不需要与解离的磷配体或者配位溶剂竞争金属上的空位，也可能因为 $\{Ir(py)(PCy_3)\}^+$ 片段的体积不是很大。最初 **9.10** 的高活性没有引起人们的注意，因为最初的催化反应是在传统的加氢溶剂乙醇中进行的。因此，在试用一种新催化剂时，建议系统筛选各种不同的反应条件。




### 9.2.2 诱导效应

催化剂 **9.11** 表现出非常强的诱导效应，这在有机合成中非常有用（参见 14.4 节）[14]。这意味着 $H_2$ 被加成到底物的其中一面，如果这一面存在配位基团（如 —OH、—COMe 和—OMe)（式 9.6）。净正电荷使金属与诱导基团非常容易结合，并且由于 $IrL_2^+$ 是一个 12e 的片段，它依然还留有足够的空位与 $H_2$ 和烯烃相结合形

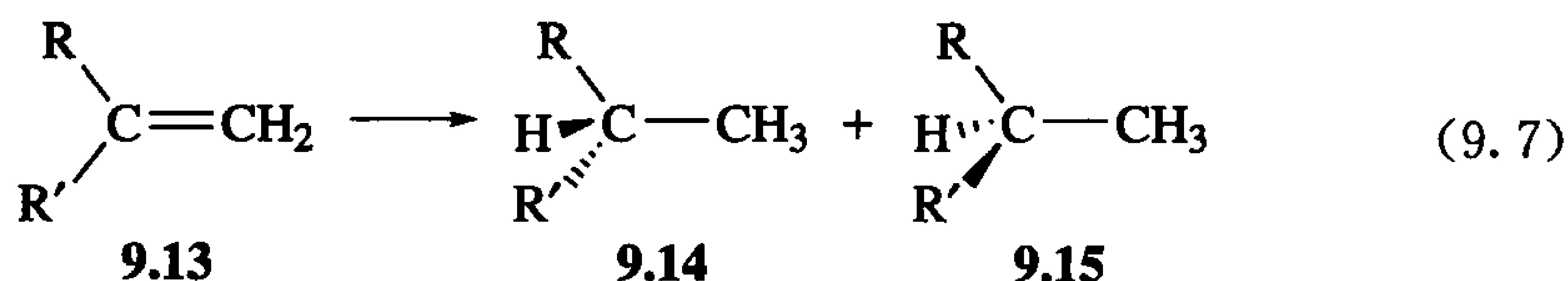



(9.6)

成关键的中间体 **9.12**。在饱和酮的四种可能几何异构体中，只形成了其中一种，$H_2$ 顺式加成到诱导基团的方向。

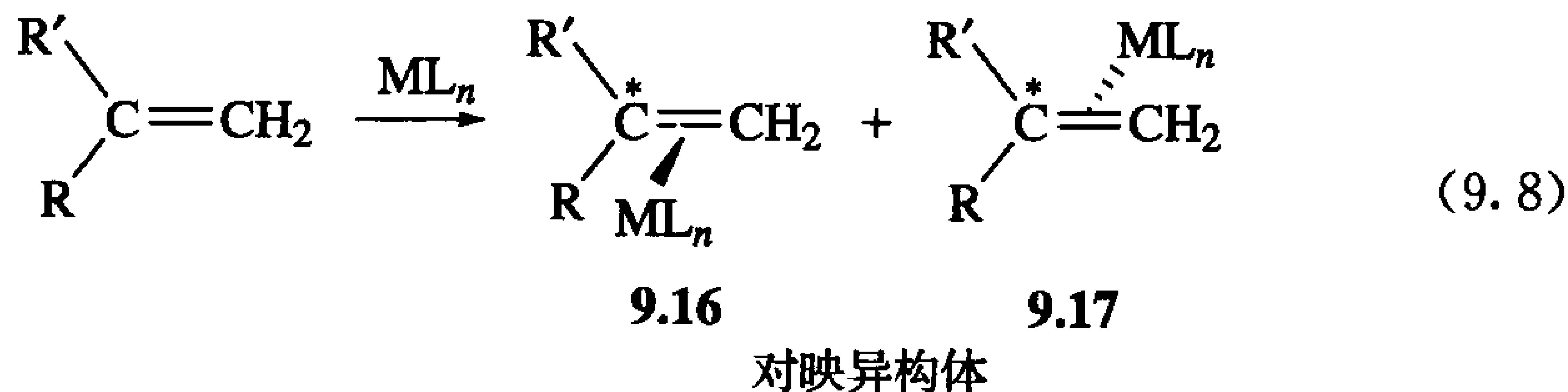
### 9.2.3 不对称催化

不对称催化的“$RhL_2^+$”型催化剂在很早的时候由 Schrock 和 Osborn 发展的[15]。它们最重要的应用就是不对称催化[16]。式 9.7 表示非手性烯烃 **9.13** 发生加氢反应后生成两种对映体 **9.14** 和 **9.15**。

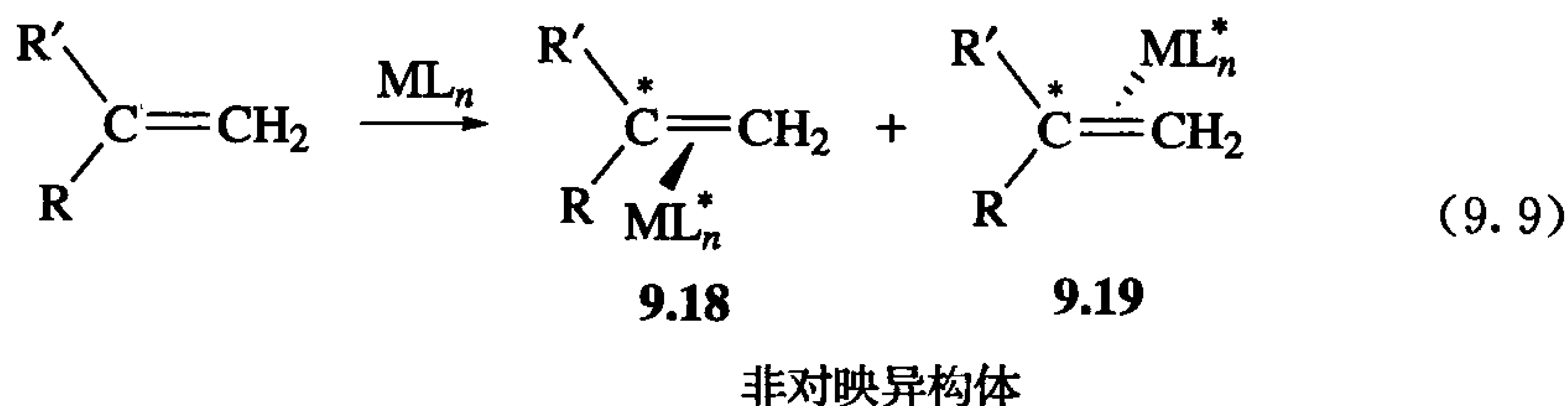



有这样特性的烯烃被称为是“潜手性的”，这就意味着该分子的两面是不一样的。在 **9.13** 中，一面是 R、R′和$=CH_2$ 围绕中心原子碳按顺时针方向排列；另一面是按逆时针方向排列。如果 $H_2$ 从其中的一面加成就会形成一种对映体；如果从另一面加成，则形成另外一种对映体产物。如果我们要 $H_2$ 偏向于加成到其中一面，就形成不对称合成。如式 9.8 所示，当潜手性烯烃与非手性金属结合时，会形成两种对映体 **9.16** 和 **9.17**；换句话说，这两种配合有四个不同的取代基，其中一个取代基是金属。

关键的一点是如果 $ML_n$ 催化剂片段也是手性的(因为配体 L 有一个不对称的碳)，那么我们就能用这两种手性配合物的其中一个对映体作为催化剂。式 9.9 中，**9.18** 和 **9.19** 都存在两个不对称的中心，配位烯烃中的 C* 和不对称的 $ML_n^*$ 片段，因此我们得到的是非对映异构烯烃-催化剂配合物，而不是形成像 **9.16** 和 **9.17** 这样的两个对映体，它们以相同的速率反应得到一个外消旋混合产物。非对映异构体通常都具有不同的化学性质，因此 **9.18** 和 **9.19** 具有不一样的加氢速率。



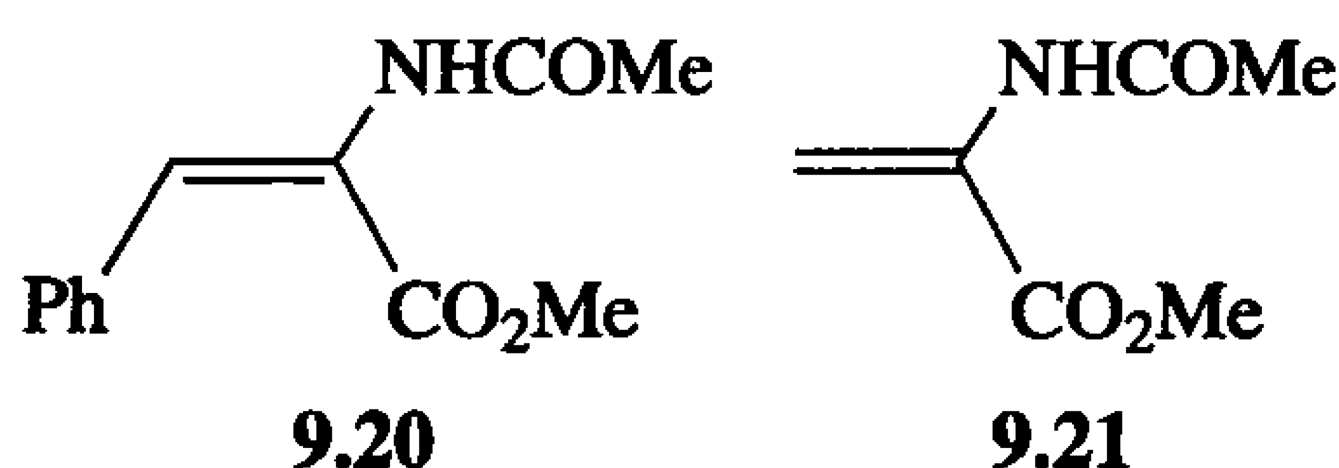

对映异构体




非对映异构体

加氢反应速率的取向能选择性地生成对映体 **9.14** 和 **9.15**，使其中一个对映体的产率高于另外一个。总而言之，催化剂的一个对映体将优先地生成烯烃加氢产物的一个对映体，另一个对映体得到另一个产物。这是一个相当有意义的方法，因为我们能够从少量的金属（催化剂）得到大量的纯光学活性的产物。这也是大自然形成纯对映体的方法；酶正是这类有效的不对称催化剂，在大部分酶催化过程中通常都只有一种对映体形成。

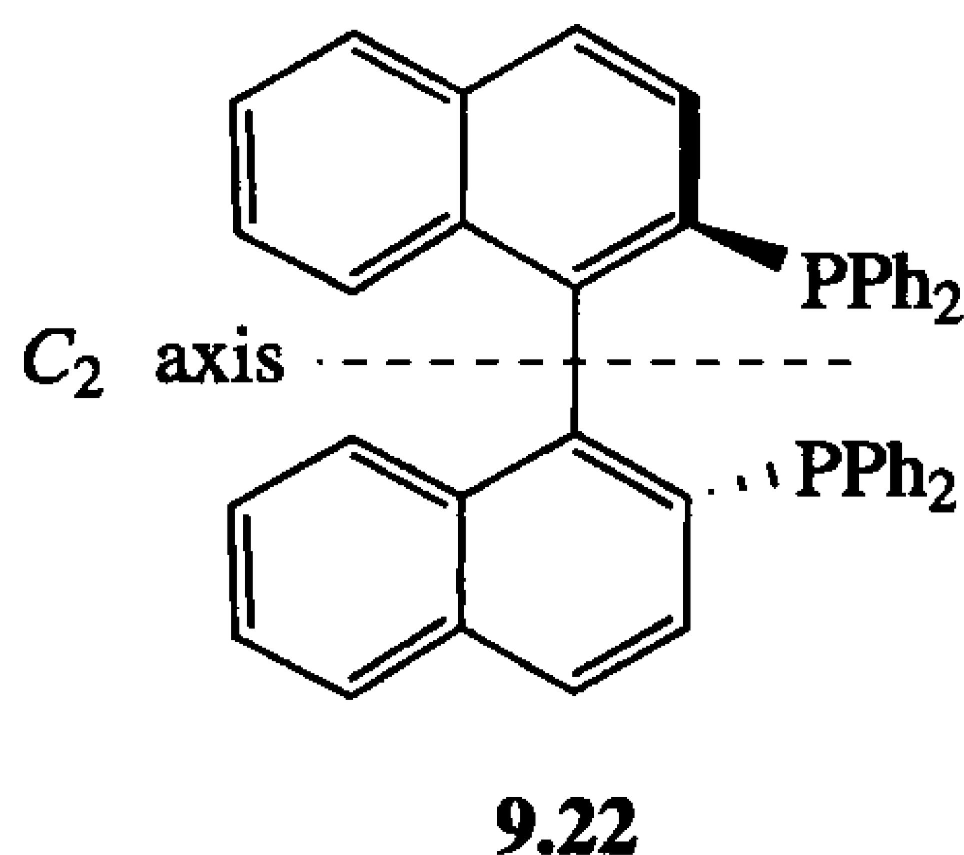
不对称加氢反应中，在顺利的情况下能够得到 95%～99%的 e.e. 值[e.e. = 100×{主要异构体的数量－次要异构体的数量}/{两种异构体的总数}]。含有配位基团的烯烃比较容易得到高 e.e. 值的不对称加氢产物，如 **9.20** 和 **9.21**。



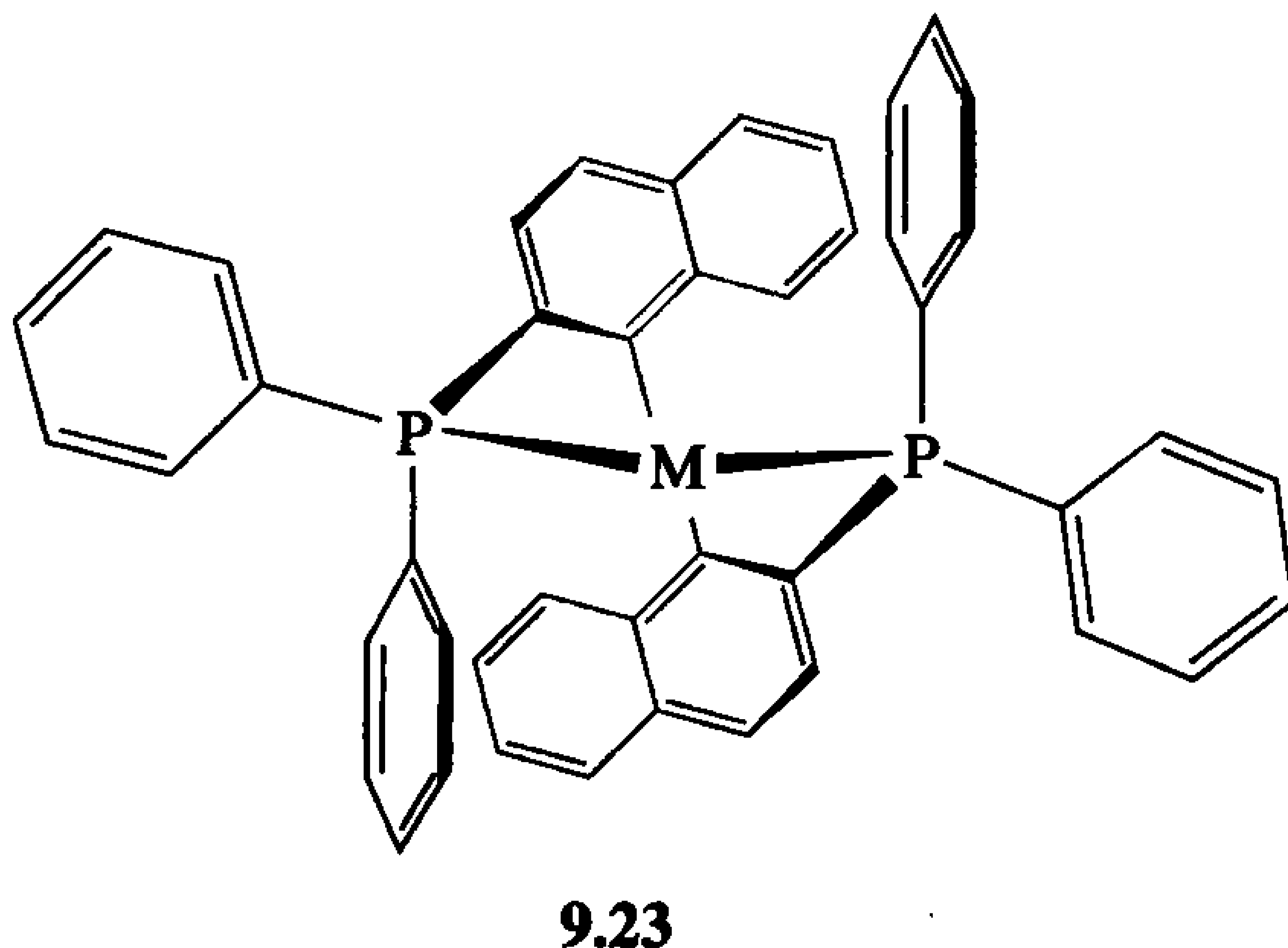
**9.20**　　**9.21**

与加氢反应一样，酰胺与金属的络合加强了烯烃-催化剂配合物的刚性，这也就相应地增加了体系的手性识别力。在这种情况下，一种 12e 催化剂是必需的，如 $RhL_2^+$ 型的 Schrock-Osborn 催化剂。

BINAP(**9.22**)是最好的手性配体之一。这种配体有一个 $C_2$ 轴；如同它拥有



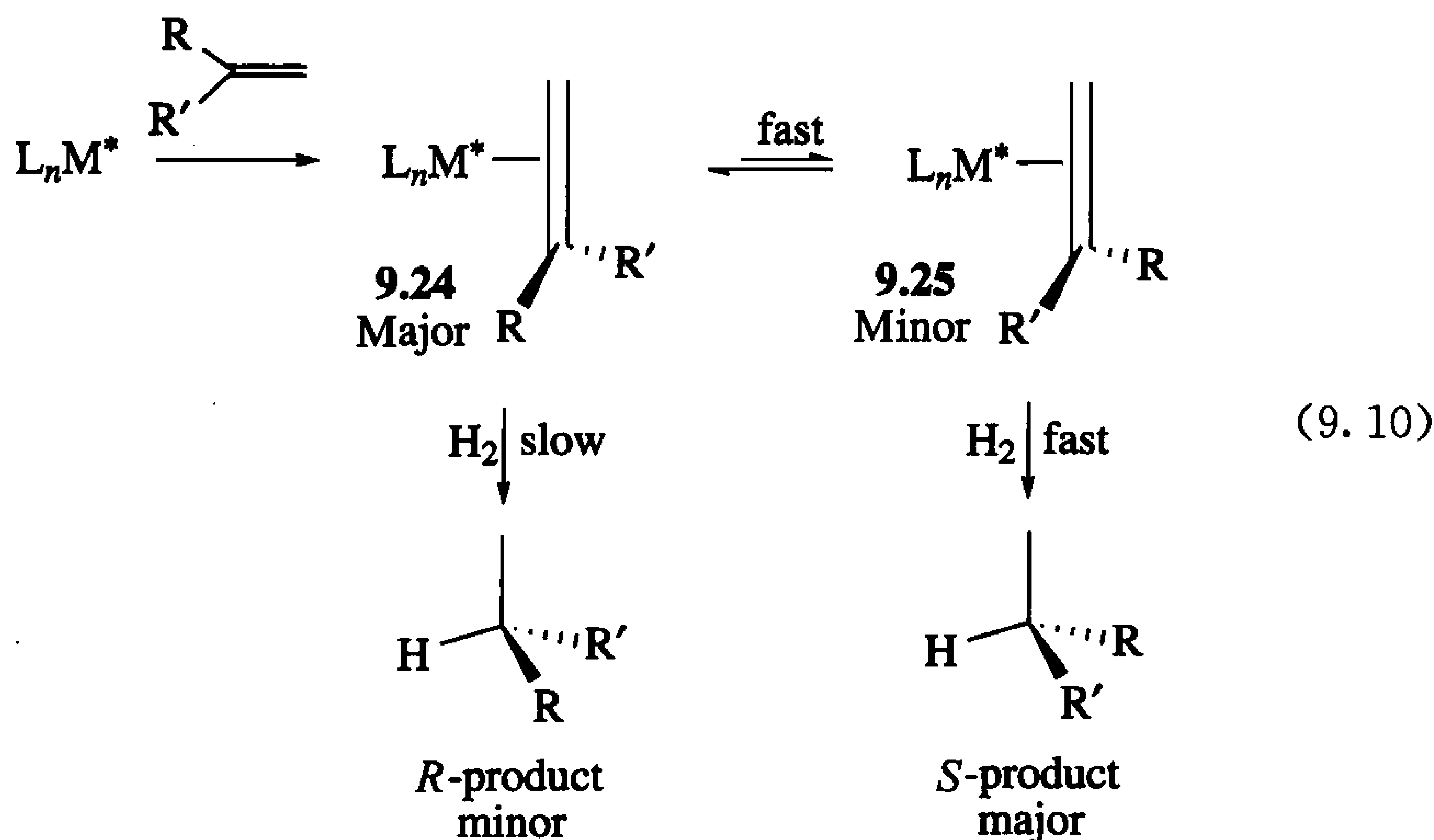
**9.22**



**9.23**

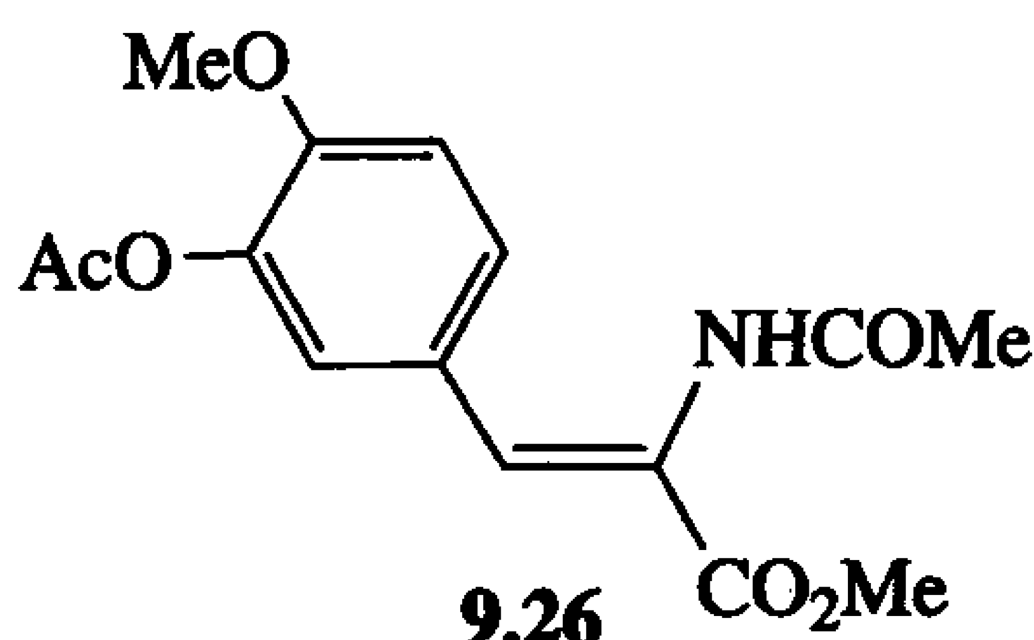
着像螺旋桨一样的对称性，当然它可以向左旋转或向右旋转。手性中心的旋转形成 BINAP-金属配合物，导致磷元素上的苯基具有手性，且呈螺旋桨状(**9.23**)。这些苯基把手性信息从不对称中心传送到金属和烯烃的结合点上。$C_2$ 对称的优势在于无论底物与金属催化剂如何络合，它们都具有相同的手性。

最简单的情况是，底物的其中一面比另一面更好地和催化剂结合。例如，$H_2$ 加成到这一面，我们得到的是 $S$ 加氢产物。曾经认为这种底物的偏向结合决定了不对称诱导。Landis 和 Halpern[17] 的研究表明，在某种特殊的体系中，可以高产率地得到 $R$ 产物，金属结合到主要非对映异构体的“错误”的一面上(**9.24**)，这一面本来应该得到 $S$ 产物，换句话说是催化剂-烯烃配合物的次要异构体生成了主要产物。反过来意味着次要异构体的反应速率必须是主要异构体的 $10^3$ 倍(式 9.10)。由于 **9.24** 和 **9.25** 很快地相互转换，**9.24** 将不断地转换成 **9.25**，因为 **9.25** 更快的加氢作用不断地减小次要异构体的浓度。



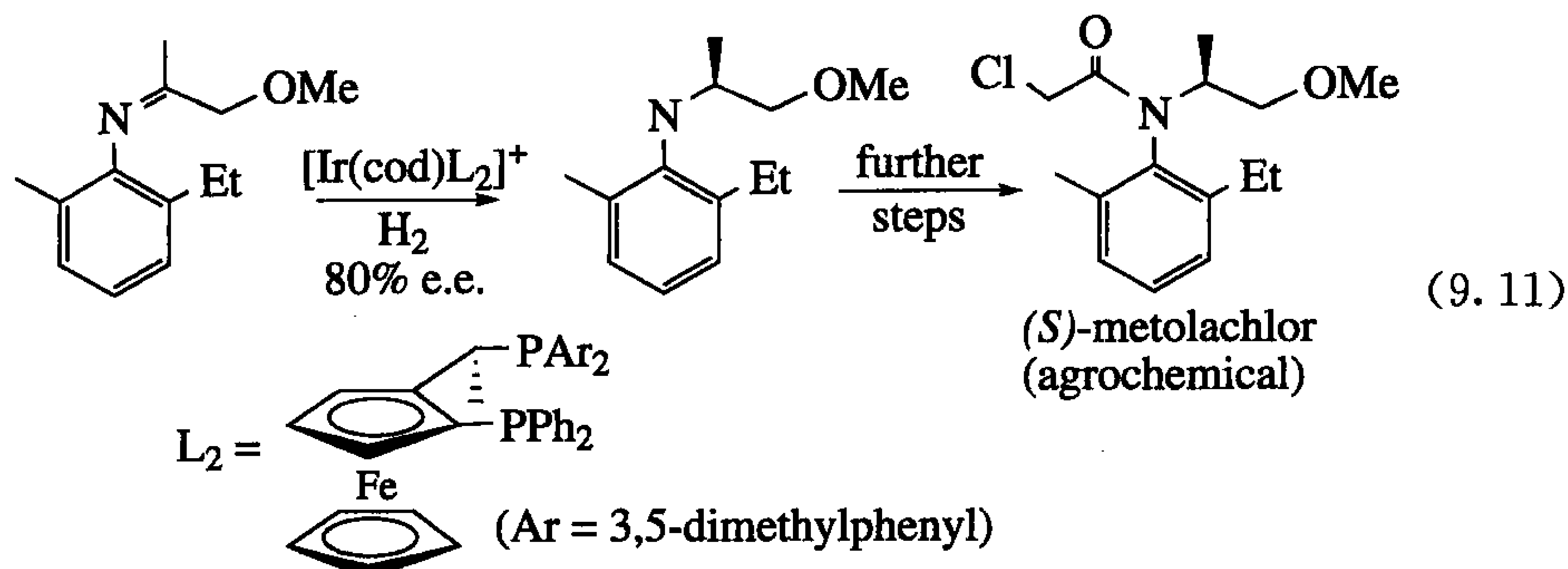

(9.10)

烯烃不对称加氢反应被成功地应用在治疗帕金森病的药物 L-DOPA(通过烯烃 **9.26** 的加氢作用)和镇痛药萘普生[18]的工业生产中。




另一个取得成功的工业化商品是诺华公司用一种铱催化剂从下面所示的亚胺不对称合成除草剂(S)-异丙甲草胺乳油。铱的主要优势在于其极高的反应速率(>200 000 转化数/小时)和催化剂寿命(~$10^6$ 转化数)，不过它的 e. e. 值不如铑

催化剂高(式 9.11)。




(9.11)

### 9.2.4 反应动力学竞争

从式 9.10 可以看出,催化是一种动力学现象,所以某个体系的活性也许依赖于催化剂中某种少量的甚至是极小量的成分。这说明太过依赖光谱学方法来研究催化剂是有局限性的。即使一系列似乎可能的中间体在催化混合物中可以通过 NMR 观察到,但实际上并不意味着这些是真正的中间体。相反,我们需要阐明的是每种假设的中间体能够足够快地形成产物,也就是说,它们是反应动力学的竞争者。

一种特别的情况是一些或者所有的催化剂配合物分解成高活性形态的游离金属,它们是多相催化剂。有机金属化学家想要找到一些用均相催化剂来催化以前认为只能多相催化反应的例子。这些例子可见 Fischer-Tropsch 反应(见 12.3 节)和烷烃活化(见 12.4 节)。因此,当发现独特的"均相"催化剂只是一种伪装的众所周知的多相催化剂时是令人尴尬的。前期报道的许多"均相"加氢催化剂包括在氢气下极性溶剂中的铂金属卤化物,以现代化学家挑剔的眼光来观察,很多此类催化剂看上去是制备的胶态溶液,实际上是多相的铂族金属(铂族金属包括 Ru、Os、Rh、Ir、Pd 和 Pt)。标准检测是加入液态汞,汞通过吸附于催化剂的活性点上可以选择性地使任何多相铂族金属催化剂中毒[19]。对于这些胶态颗粒已经有相当详细的研究。因此,常需要批判性的思维来避免此类错误。

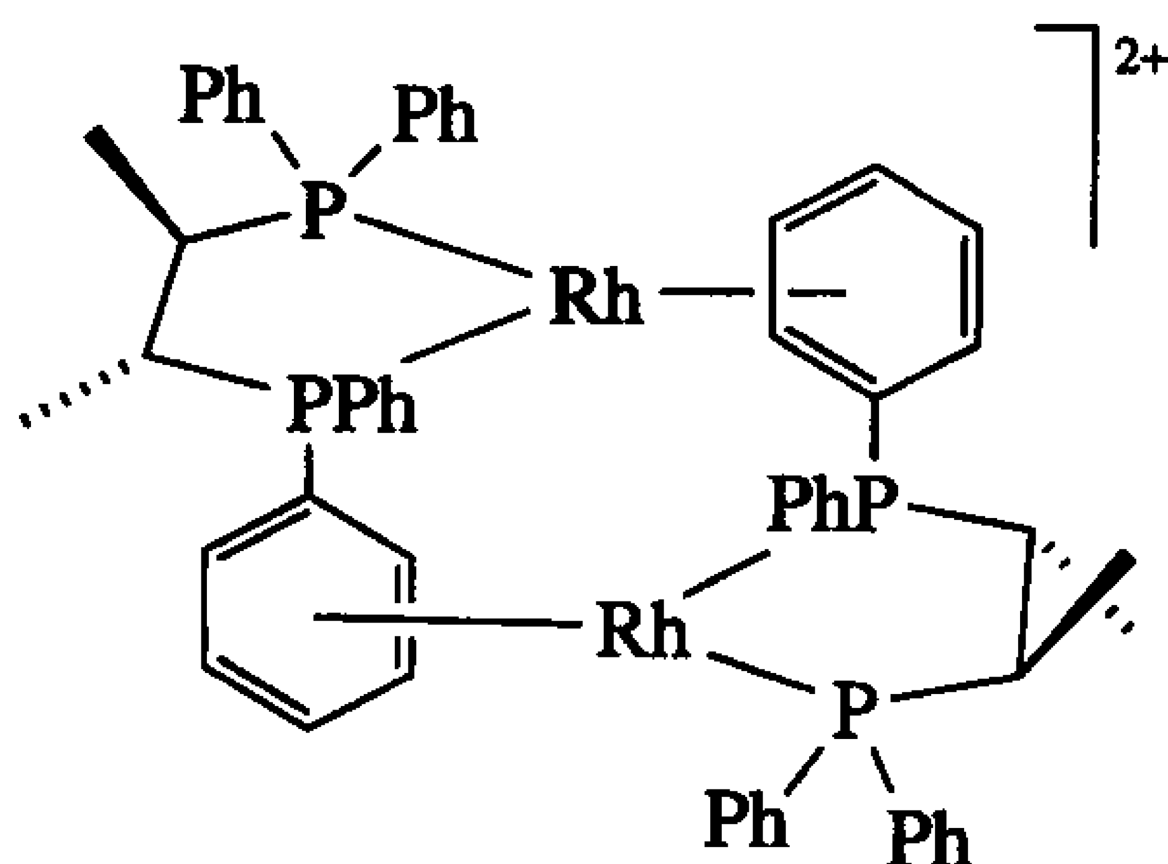
### 9.2.5 可逆性

加氢反应的最后一步,产物的还原消除是不可逆的。这与烯烃异构化的可逆性相反。在可逆循环中,产物之间能自己达到平衡,如果我们等待足够长的时间并且催化剂仍保持其活性,通常都会得到某种热力学混合物。在加氢反应中的情况并非如此,因为如果是这种情况,那么在不对称加氢反应中,$R$ 和 $S$ 产物将最终达到平衡并且随着时间的推移 e. e. 值将变成零。只有某种不可逆催化循环(如最后

一步是不可逆的)才能得到一种非热力学的最终产物比例。这是非常有用的,因为它意味着我们能通过应用不同的催化剂得到不同比例的(动力学)产物。我们不必担心产物与催化剂相接触后产物会达到平衡。可逆型催化剂起初能得到一定比例的非热力学产物,但是最终比例由热力学控制。

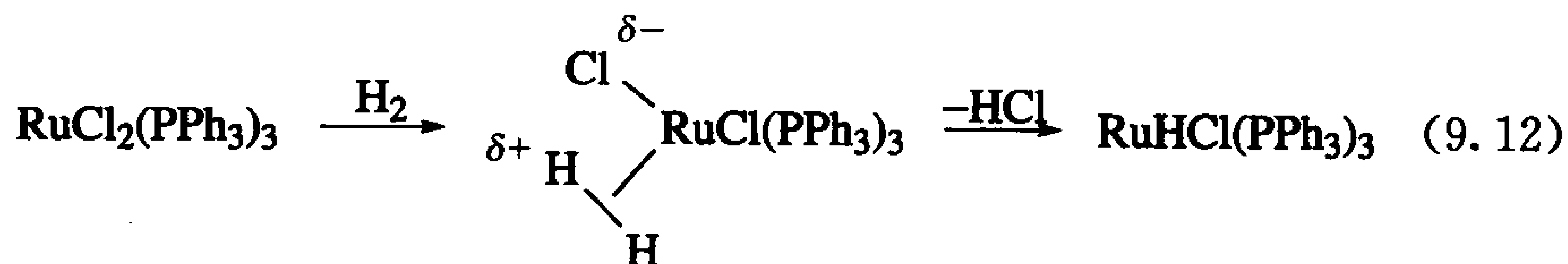
### 9.2.6 手性中毒

在手性中毒(chiral poisoning)过程中,纯光学活性的化合物 P*,选择性地与外消旋催化剂的一种相结合并使其中毒。通过用外消旋的[(chiraphos)Rh]$_2$(BF$_4$)$_2$ 为催化剂和(S)-[Ph$_2$POCH$_2$CH(NMe)$_2$CH$_2$CH$_2$SMe]为抑制剂,使 Rh 与 P* 比例达到 0.7,可以得到 49%的 e. e. 值[20]。用纯度不高的[(chiraphos)Rh]$_2$(BF$_4$)$_2$ 时也观察到相关的结果。在该反应中,次对映体与主对映体形成二聚物,使主对映体在具有催化活性的自由单体中占绝大多数。在这样一个"手性放大"(chiral amplification)的反应中[21],产物的 e. e. 值比起始催化剂的光学纯度还要高,因为催化剂的主对映体是次对映体的手性抑制剂。二聚物的结构如下图所示;它的 18e 构象使得它没有催化活性,除非发生解离。

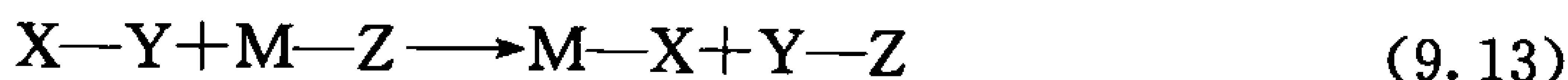



### 9.2.7 H$_2$ 异裂活化

像 RuCl$_2$(PPh$_3$)$_3$ 这样的催化剂可以使 H$_2$ 异裂活化[22],碱(如 NEt$_3$)可使这个反应加速。碱从 H$_2$ 中吸收一个质子,留下一个 H$^-$与金属结合(式 9.12),最终形成真正的催化剂 RuH$_2$L$_3$。

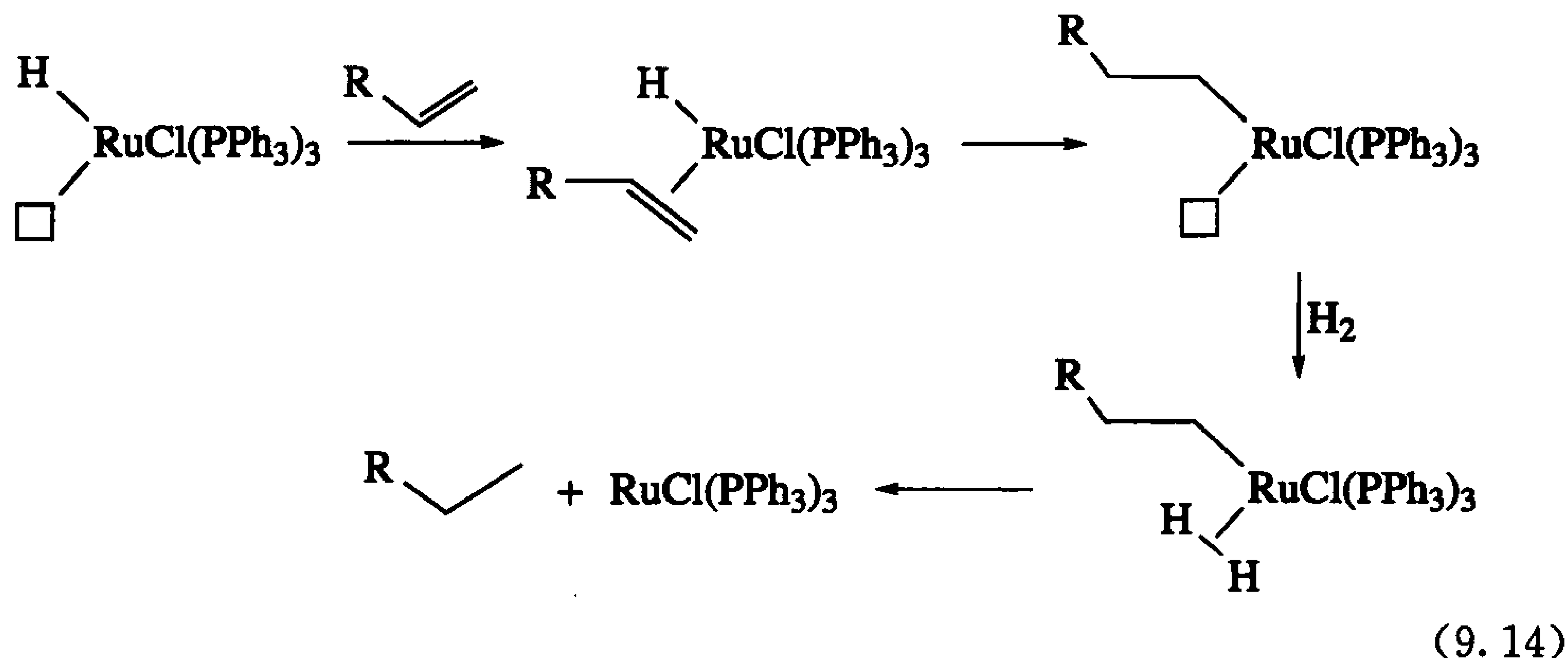



式 9.12 是一个简单的 σ 键交换的例子,或者称为 σ-CAM[23],这个反应的基本形式可以用式 9.13 表示,在这个式子里 Y 通常是一个氢原子。



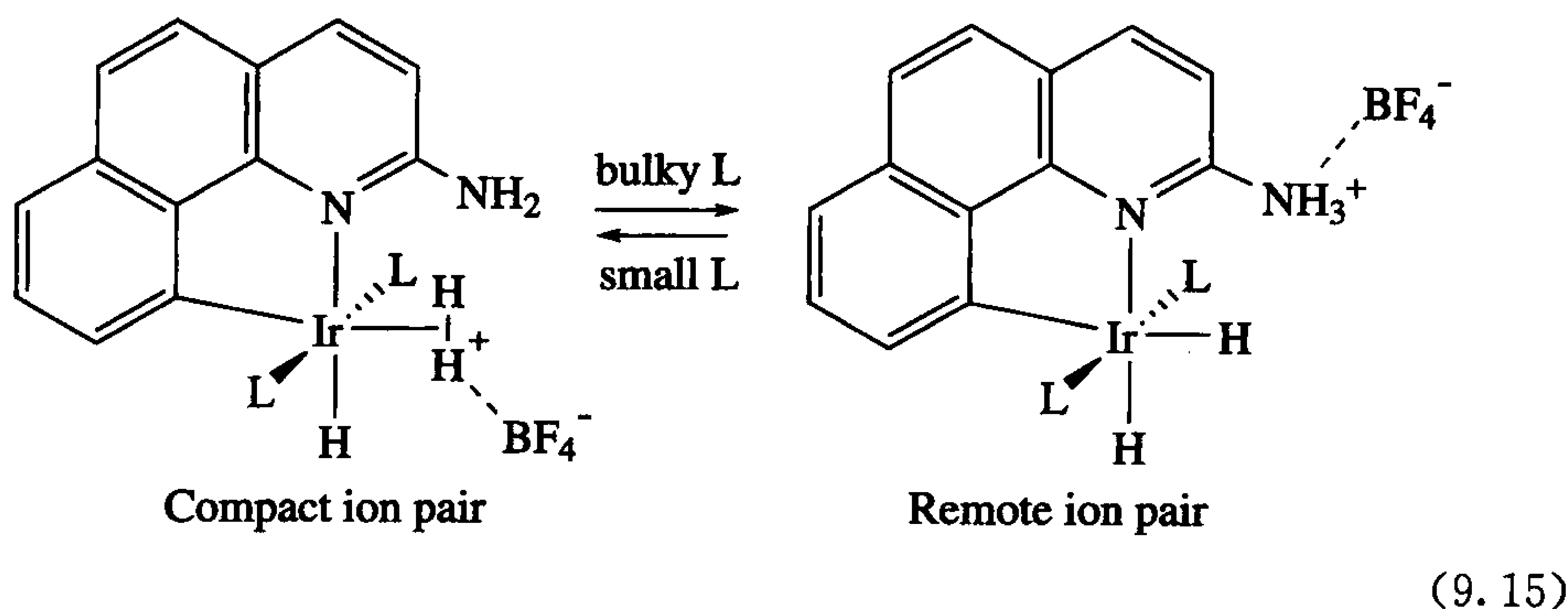
$$X—Y+M—Z \longrightarrow M—X+Y—Z \quad (9.13)$$

异裂活化 $H_2$ 的中间体是一个二氢配合物(见 3.4 节)。众所周知,二氢配体质子的酸性比自由 $H_2$ 中的质子强,因此许多二氢配合物能被 $NEt_3$ 去质子化。用这种方法得到的产物和通过氧化加成-还原消除过程得到的产物一样,但通过防止氧化加成,Ru 可以避免形成一个不是很稳定的 Ru(IV)价态;即使像一直认为 Ru(VI)价的 $RuH_4(PPh_3)_3$ 实际上也只是 $Ru(H_2)H_2(PPh_3)_3$。例如,一个 16e 的加氢物,$RuCl_2(PPh_3)_3$ 先与烯烃配位,经过插入形成烷基,然后通过 $H_2$ 异裂活化释放出烷基,在这个过程中烷基夺走质子,$H^-$ 结合金属使催化剂再生。




(9.14)

在下面所示的异裂活化中,配位的 $H_2$ 被碱性的氨基裂解。依据膦配体的大小,可以观察到二氢配合物或者裂解产物[24]。膦配体的大小决定了抗衡离子的位置,反过来又决定异构体的形成。

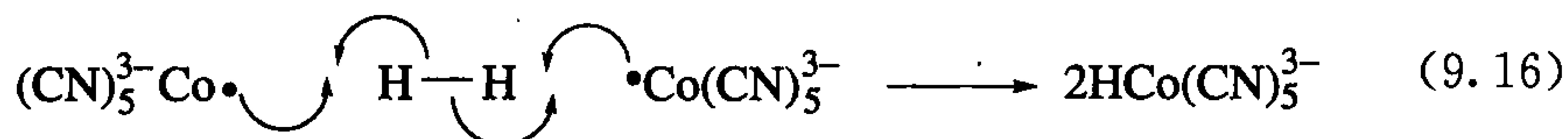



(9.15)

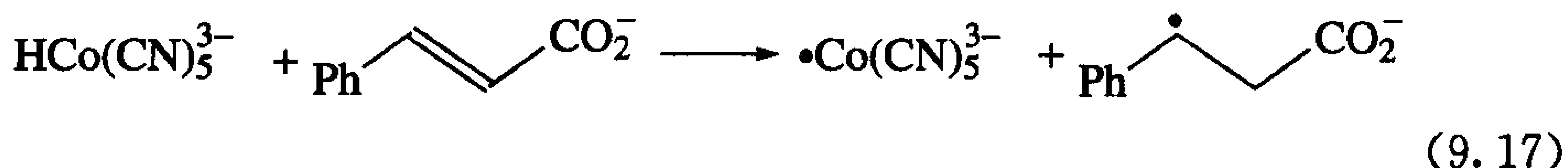
### 9.2.8 $H_2$ 均裂活化

Iguchi 顺磁性 $d^7$ $CO(CN)_5^{3-}$ 均相加氢催化剂,发现于 1942 年,它通过双核氧化加成使 $H_2$ 均裂活化,属于最稀有催化剂中的一种。这种情况对于 Co(II)配合物离子来说是合理的,它是一个金属的自由基,有非常稳定的氧化态 Co(III),因此它带更多的正电。只要 $CoH(CN)_5^{3-}$ 形成,在第二步中一个氢原子就会转移到底

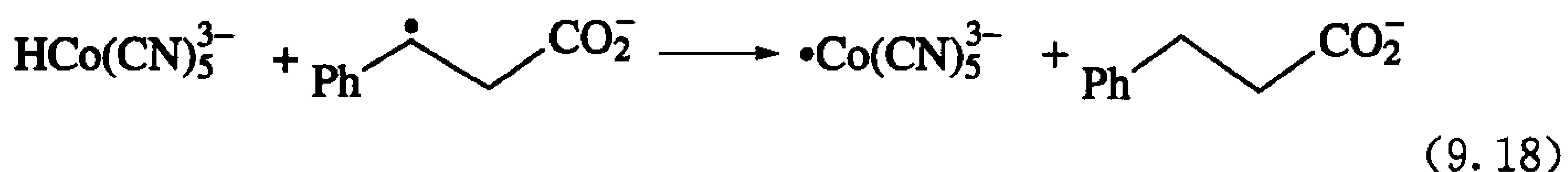
物上，这个反应不需要在金属上的空位，但是却需要形成相当稳定的有机自由基。因此 Iguchi 催化剂只能还原活性较高的烯烃，比如肉桂酸离子，苄基自由基结构可以通过共振使其稳定。最后，有机自由基从第二个钴氢化物上夺走 H·形成最终产物。




(9.16)



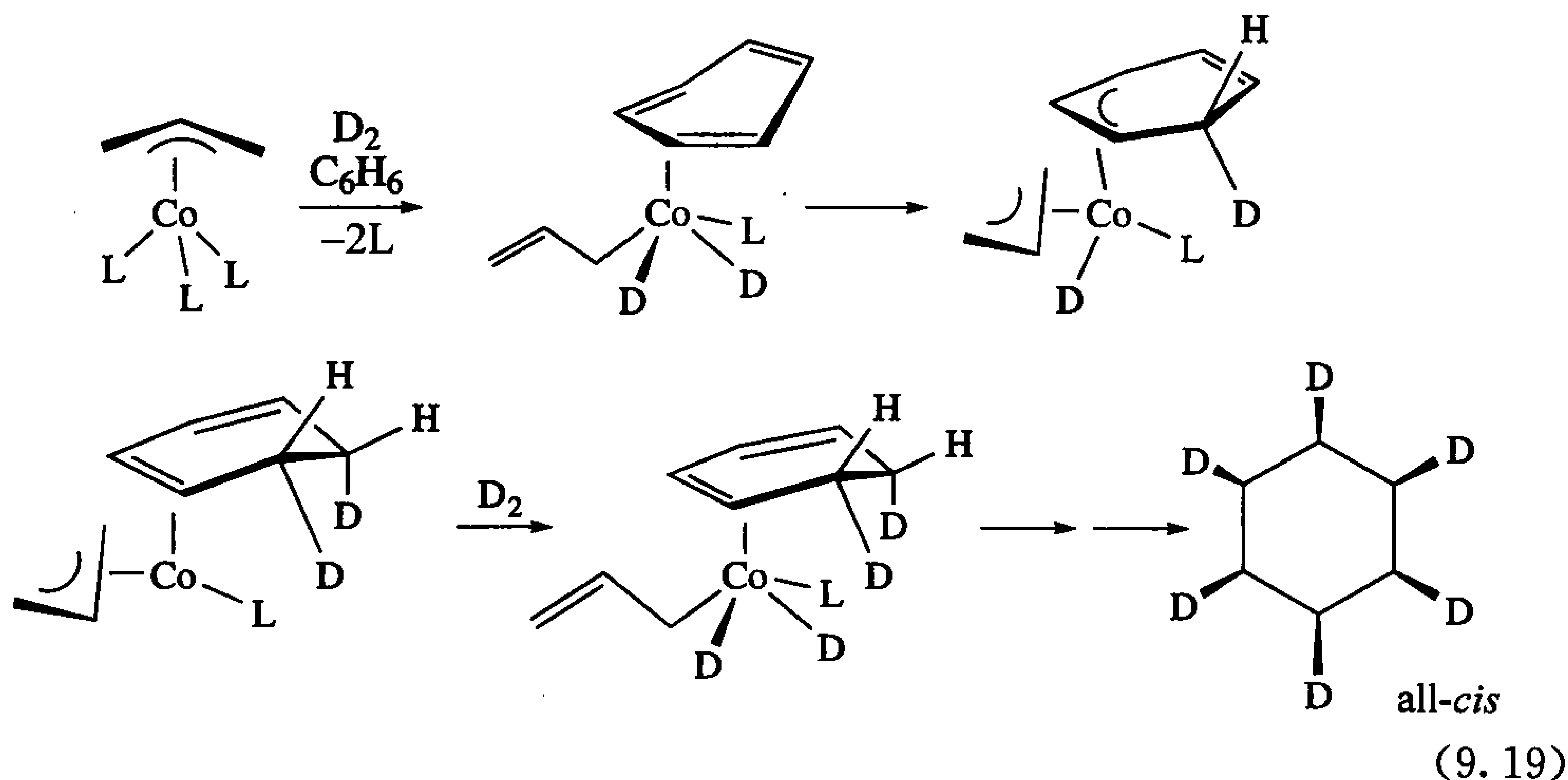

(9.17)




(9.18)

### 9.2.9 芳烃加氢

已知的芳烃加氢均相催化剂是非常少的，但是多相催化剂如 Rh/C 却能轻易地使芳烃加氢。这就很难说一种均相催化剂是否真的是均相或者其真正的催化剂仅是一种由均相配合物分解形成的金属纳米颗粒[25]。一种简单的测试方法就是加入金属汞，它可以毒化金属表面[26]。然而，目前只有少量的均相催化剂被发现，它们当中最广为人知的是($\eta^3$-allyl)Co{P(OMe)$_3$}$_3$[27]。当苯在这种催化剂的作用下被 $D_2$ 还原时，得到的是全顺式异构体 $C_6H_6D_6$，但却没有丙烷或者是丙烯生成。多相催化剂不能得到这种全顺式的产物，所以我们可以排除催化剂分解成胶体金属的可能性。这就表明烯丙基团可能打开形成 $\eta^1$ 形式，使得芳烃可以 $\eta^4$ 形式结合。不过仍然需要磷的解离使之与氢气发生结合；还原的第一步可能机理如下：




(9.19)

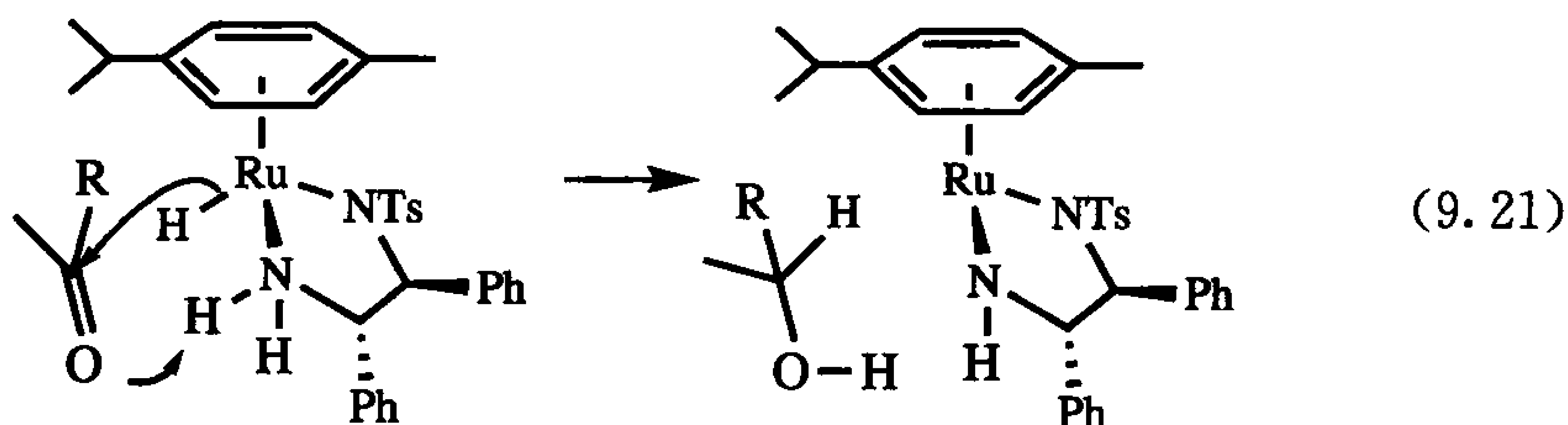
### 9.2.10　转移加氢[28]

在这种简便的加氢反应中，还原剂不是自由 $H_2$，而是一种容易操作的液体，比如异丙醇(式 9.20)。



$$Me_2CHOH + RCH{=}CH_2 \longrightarrow Me_2C{=}O + RCH_2CH_3 \qquad (9.20)$$

转移加氢化特别有利于酮类和亚胺类的还原，用 $H_2$ 还原这两类物质比还原 C=C 双键要稍微难一些。Bäckvall 研究团队已经报道了 $RuCl_2(PPh_3)_3$ 在 80℃ 下碱作促进剂反应是如何发生的。碱的作用无疑是形成异丙氧基负离子，它可能通过和钌配位之后进行 $\beta$ 消除形成加氢产物和丙酮。著名的 Noyori 不对称催化氢迁移[29](式 9.21)并没有经过 C=O 双键和金属的直接配位，而是金属给 C=O 双键的碳原子提供一个氢，此时邻近的 Ru—$NH_2$R 基团给 C=O 双键的氧原子提供一个质子。




### 9.2.11　醇活化

为了减少反应步骤和废物排放，我们喜欢用具有活性基团的底物，如醇 ROH，而不用对甲苯磺酸酯 ROTs 来使底物烷基化。一些如式 9.20 使醇发生脱氢的催化剂(如 $Cp^*IrCl_2$)也证明可以氧化醇形成活性大得多的醛或者酮。基于这点，我们可以用同一催化剂进行多个转化反应，比如经典的胺的缩合反应，如图 9.4 左所示。生成的亚胺可以作为催化迁移加氢的底物，与第一步中醇脱去的两个氢原子作用形成胺。伯醇和伯胺到仲胺的整个转变过程比起典型的烷基化有着选择性上

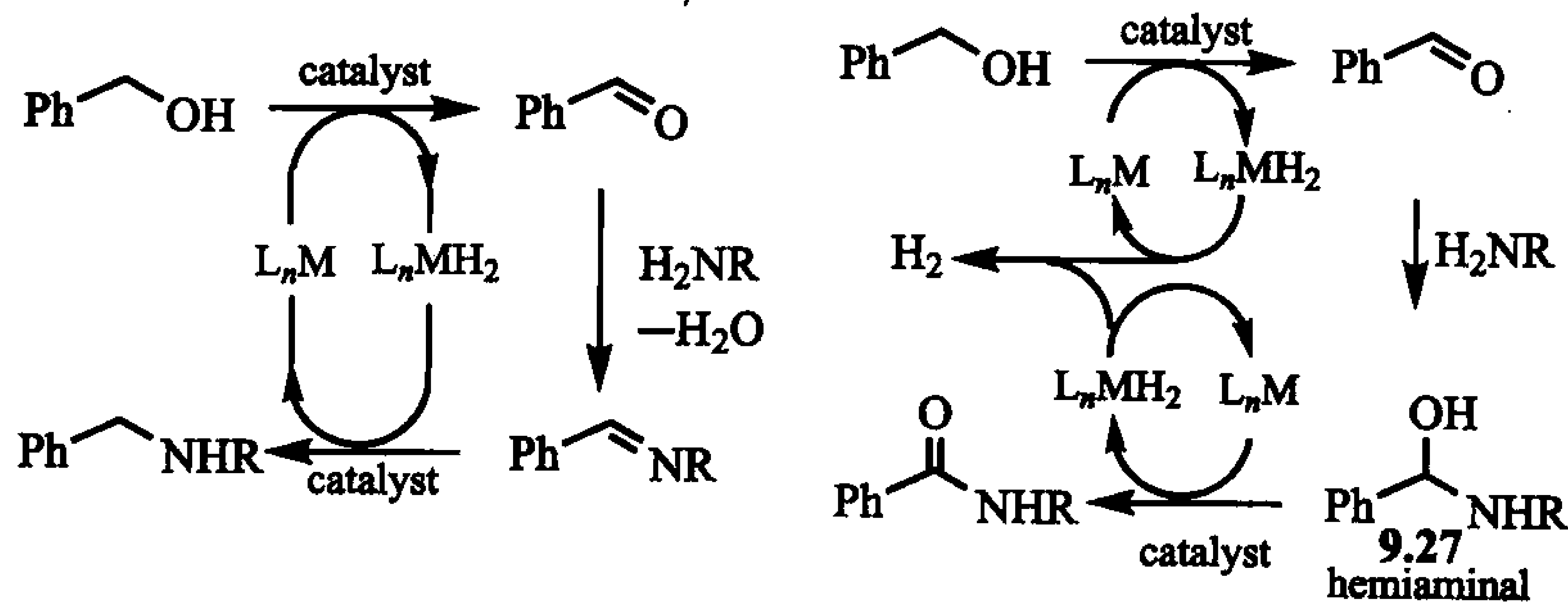


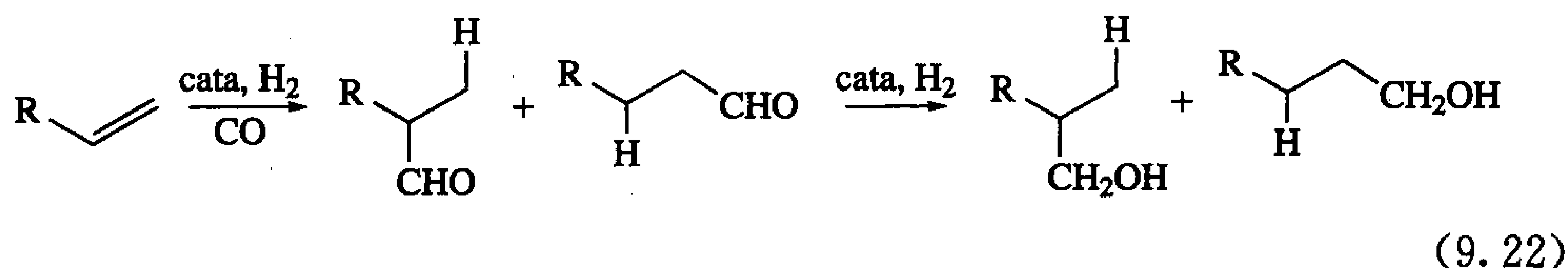

图 9.4　醇的活化催化的两种途径

的优势，因为典型的烷基化会发生多烷基化形成叔胺，甚至形成季铵离子，而生成的仲胺在所设条件下不会形成亚胺，那么就没有多烷基化发生。Williams 等[28c]称这个为“借氢机理”。

Milstein 等[28d]从一个不同的方向应用了这个反应路径，他们用某种催化剂使半缩醛胺中间体 **9.27** 发生脱氢形成更想得到的酰胺产物（图 9.4 右）。在这个例子中，产物是稳定的并且随后的步骤中没有被加氢而释放出 $H_2$。

## 9.3 烯烃的氢甲酰化

在 20 世纪 30 年代后期，鲁尔大学的 Otto Roelen 发现烯烃的氢甲酰化反应，这是最早将均相催化剂应用在商业上的重要反应之一。他发现用 $Co_2(CO)_8$ 为催化剂，通过 $H_2$ 和 CO 的加成可以将烯烃转化成相应的醛；在某些条件下醛还能进一步还原成醇（式 9.22）。通过这个方法每年可以生产几百万吨醛。




(9.22)

这个反应的简要途径如图 9.5 所示。$Co_2(CO)_8$ 首先通过双核氧化加成和 $H_2$ 反应生成活性催化剂 $HCo(CO)_4$。在图 9.5 的催化循环中，CO 的解离为烯烃和 $H_2$ 与金属的结合腾出空位。第一步类似于加氢反应，通过烯烃插入形成一个烷

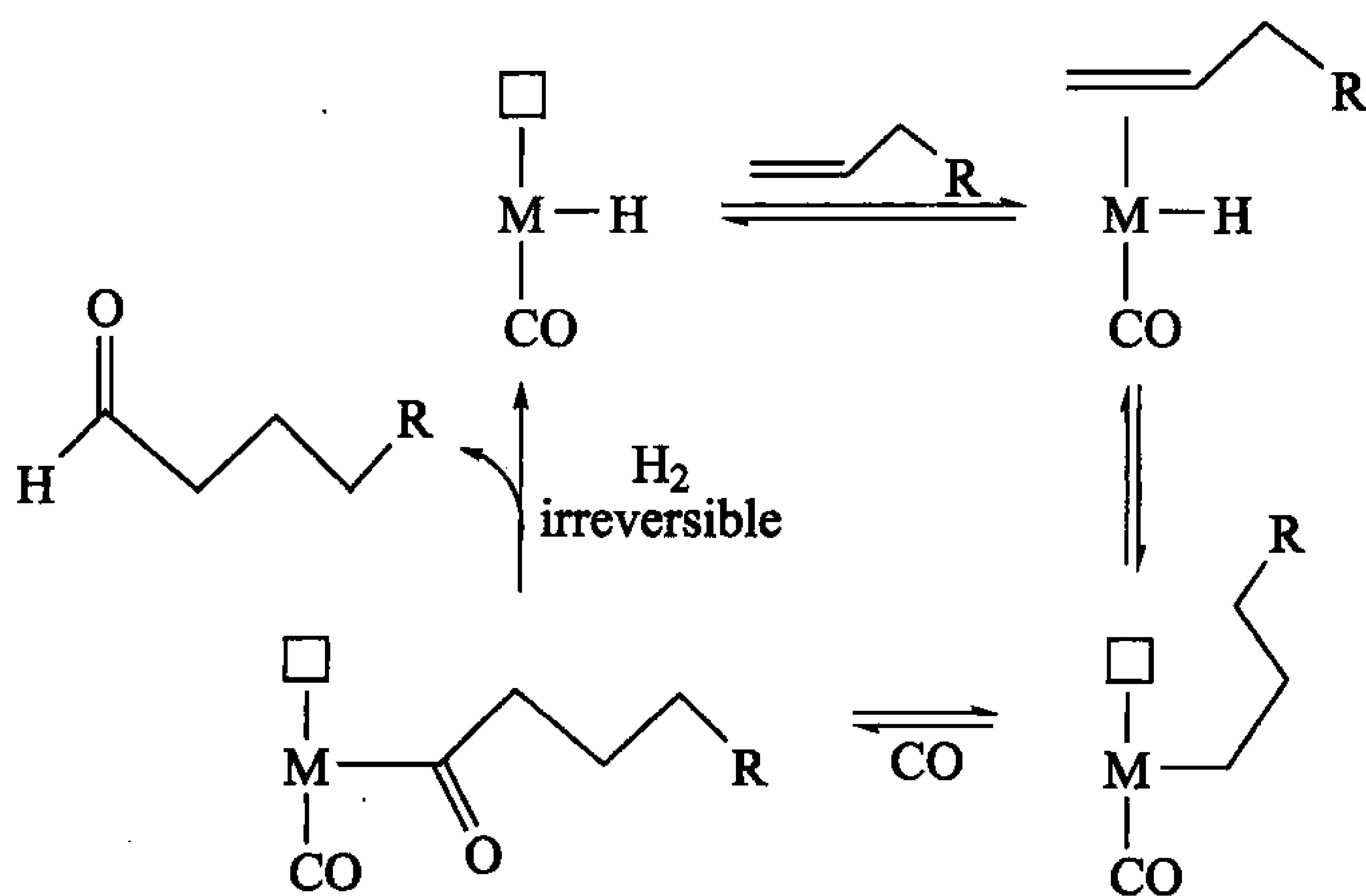


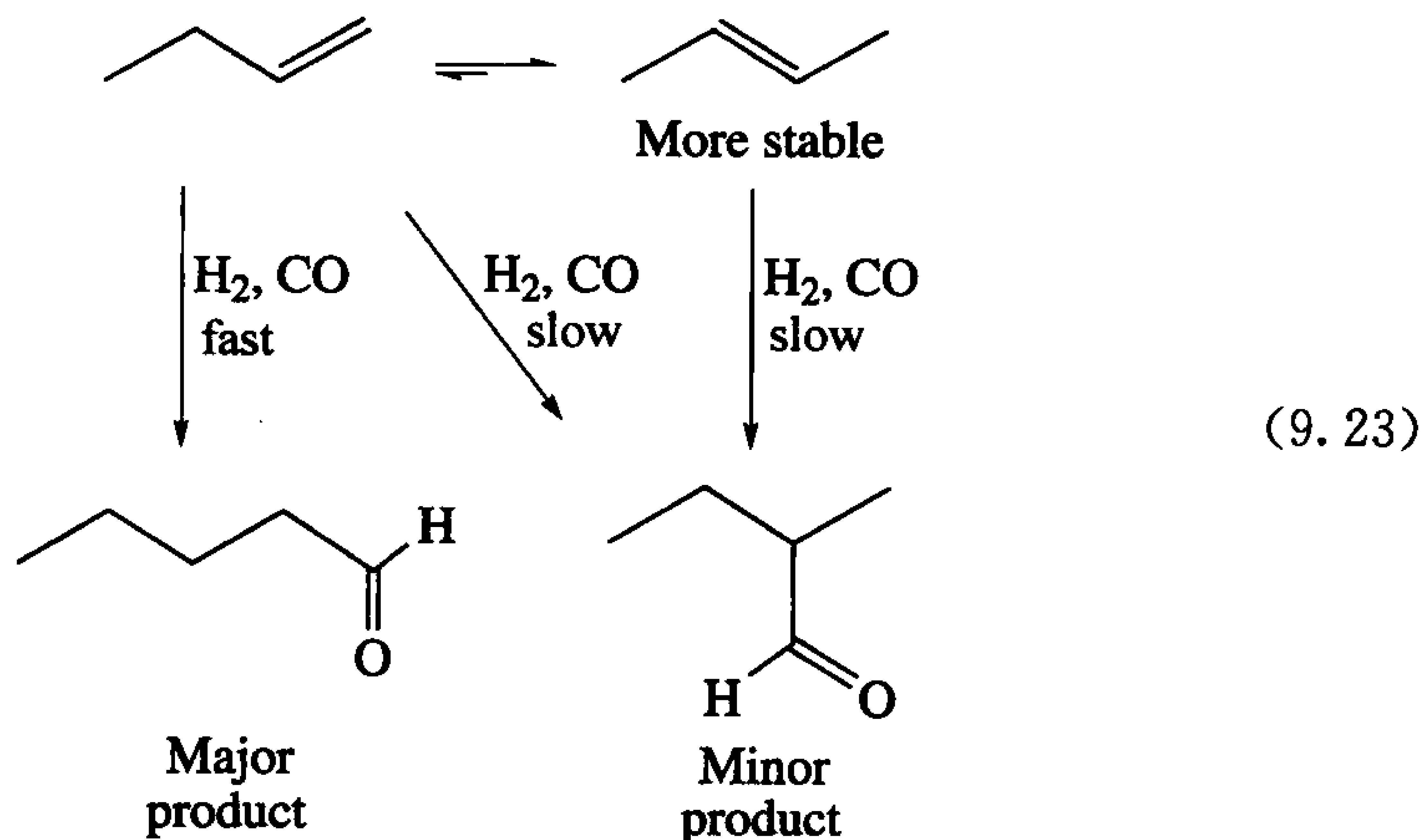

图 9.5 $HCo(CO)_4$ 催化氢甲酰化反应的可能机理。烯烃插入也能以上述逆过程进行得到 2°烷基化合物，然后再形成支链的醛 RCH(Me)CHO，然而这个平行反应通常重要性要低一些，此处不再画出

基。要注意的是在这步中金属上没有氢，因此不会发生如加氢反应中的还原消除，而是烷基经过迁移插入形成酰基。接着，$H_2$ 与金属结合形成二氢配合物，经过 $H_2$ 异裂（如式 9.12）生成产物醛，催化剂再生。

一级醛或二级醛能用末端烯烃来制备；而链状的一级醛具有更高的商业价值。由于这是一个不可逆循环，一级醛和二级醛不会达到平衡，因此产物的动力学比例保持不变。烯烃插入的区域选择性决定了产物的比例，而不是一级烷基和二级烷基被 CO 插入的速度决定产物的比例，这是不常见的。Slaugh 和 Mullineaux[30] 在这方面有重要的发现，加入 $P(n\text{-}Bu)_3$ 不仅使催化剂活性大大提高（只需要 5～10 atm，而没有改进的催化反应需要 100～300 atm），而且它更容易形成一级醛（一级醛对二极醛的比例从 4∶1 提到至 8∶1）。磷基团的空间位阻既促进了小位阻的一级烷基的形成又加速了迁移插入。

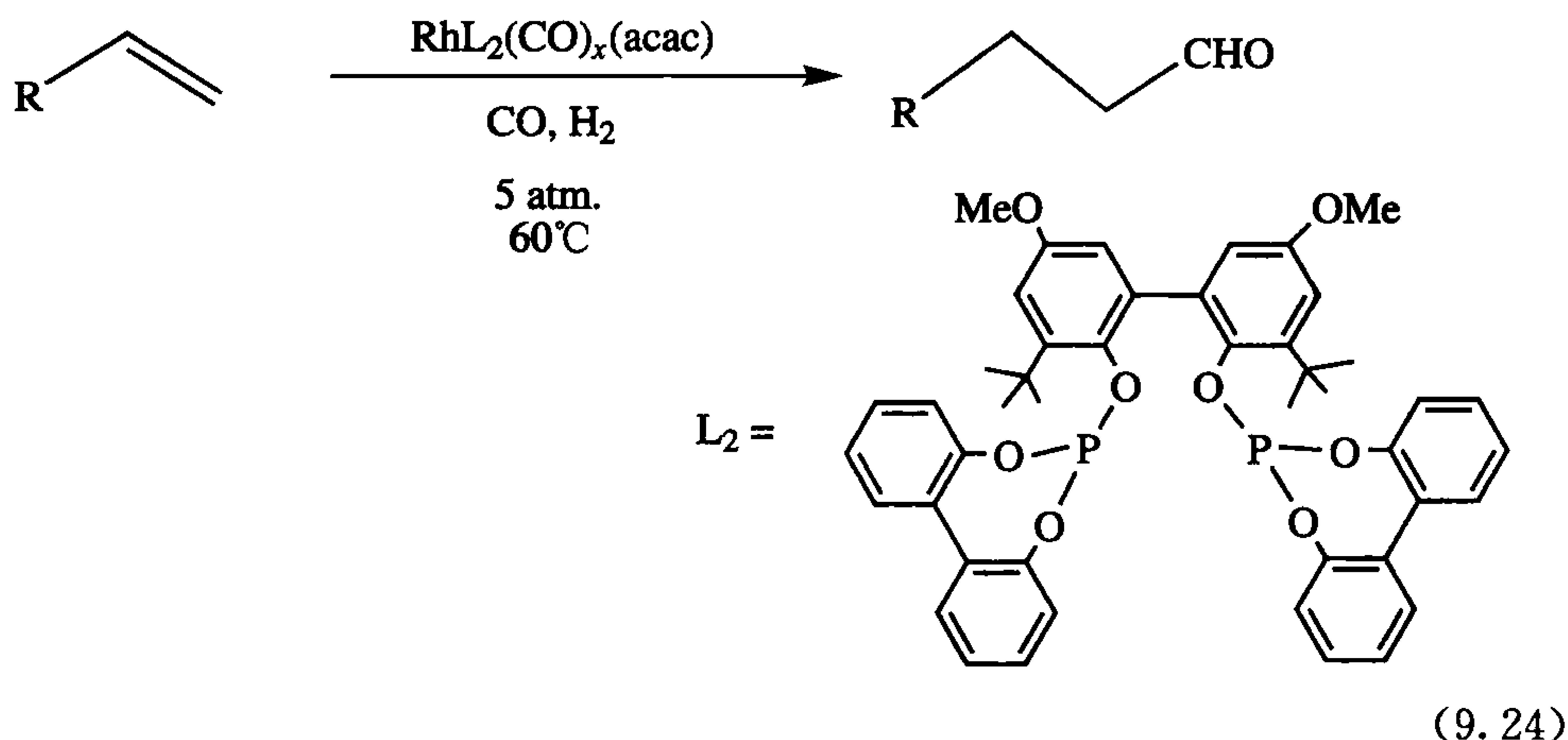
对于某些底物，$HCo(CO)_4$ 能选择性地把一个 H 原子（H·）转移到烯烃上。当底物自由基相当稳定时（例如，从 $PhCH{=}CH_2$ 到 $Ph\dot{C}HCH_3$），这种情况容易发生。接着，自由基与 Co 重新结合形成烷基。这是苯乙烯偏向于形成二级醛的原因。

多膦配位的铑催化剂 $RhH(CO)(PPh_3)_3$ 具有更高的催化活性，1 atm 和 25 ℃时就可以发生反应，而且更偏向于形成一级产物。同时，$RhH(CO)(PPh_3)_3$ 还是一种烯烃异构化的催化剂，从可能的 C=C 异构体出发都可以形成几乎相同的醛混合物。这是非常有用的，因为具有高商业价值的链状醛也能从更便宜的内烯得到。催化剂首先将内烯转化（如 2-丙烯）成末端烯和内烯的混合物。由于末端烯比内烯发生氢甲酰化的速度要快得多，因此反应后的主产物是一级醛。末端烯在烯烃混合物中总是占较少的成分（因为它在热力学上没其他异构体稳定），因此这个反应提供了由较少中间体形成主要产物催化过程的另外一个例子。




(9.23)

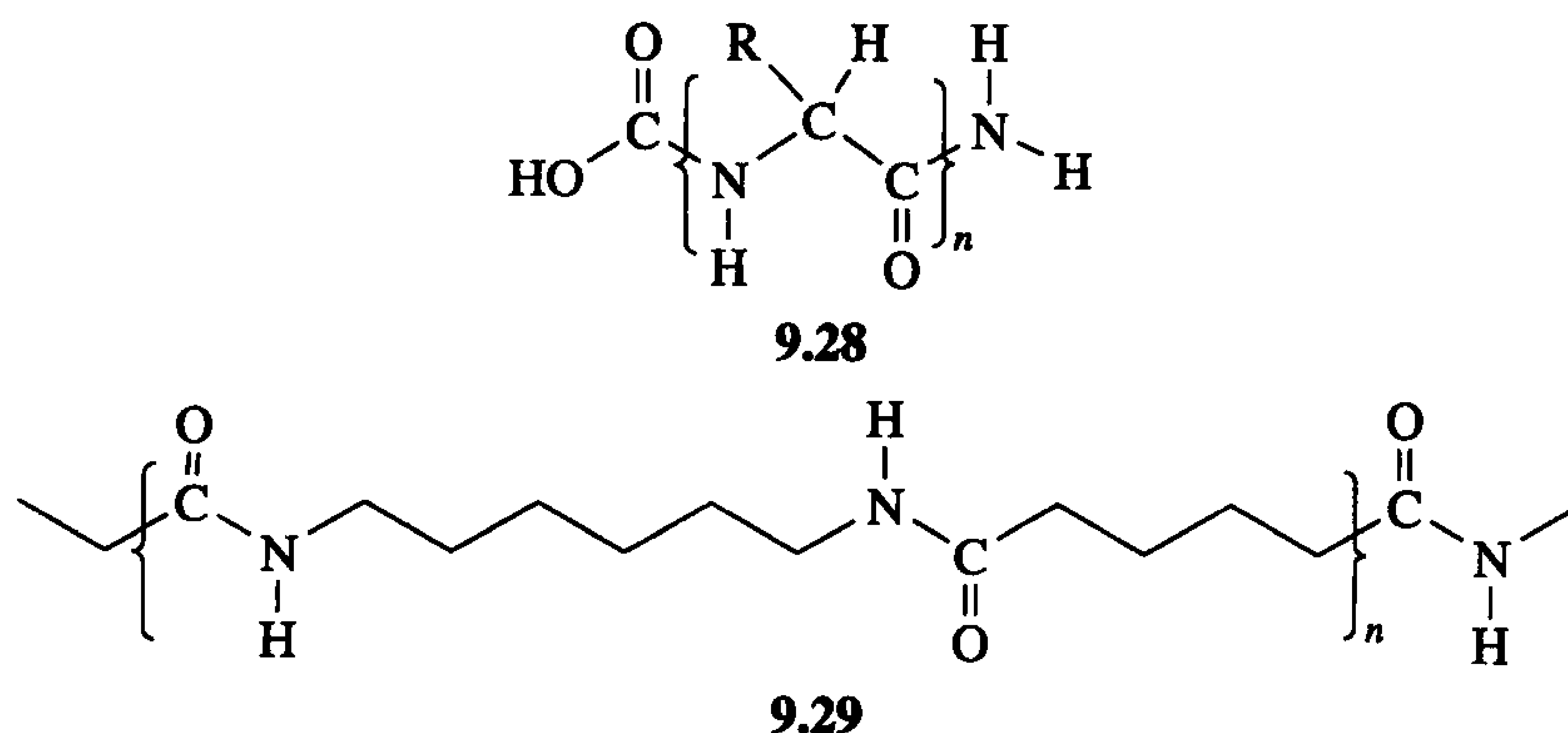
**螯合配体和膦配体** 人们已经证明螯合配体对铑催化的氢甲酰化反应是有用的,正/异比例的增加似乎与磷的夹角(P—M—P 角)的增加成正比。有大圆锥角和咬角[31]的膦配体更有利于进行工业化的氢甲酰化反应,如式 9.24 中所示的螯合膦配体。催化剂通过膦和 $Rh(CO)_2(acac)$原位生成。Cuny 和 Buchwald[32]已经发现这种类型的催化剂适用于含有各种官能团的底物(如 RCN、RBr、RI、硫醚、酰胺、缩酮),并且有很高的正/异比例。




(9.24)

## 9.4 丁二烯的氢氰化反应

蛋白质(**9.28**)的结构启发了杜邦公司的 Carothers。肽链—NHCO—可能对合成人工聚合物有用。用这种方法合成的尼龙 66(**9.29**)是以石油为基础的最早聚合物之一。

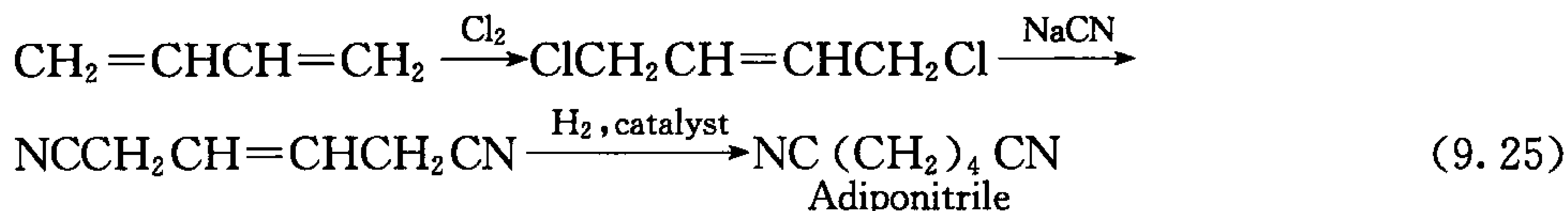



**9.28**

**9.29**

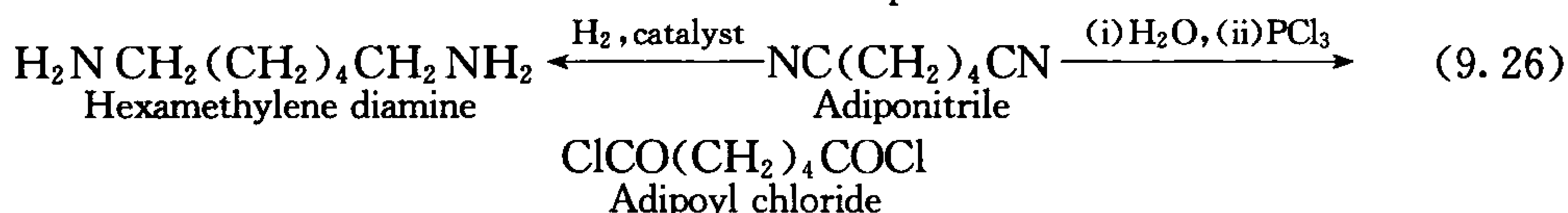
工业上制造这种材料的关键在于使用昂贵的己二腈为原料。虽然聚合物本身是由己二酰氯和己二胺制成,但这两种物质都是由己二腈制备。工业上生产己二

腈最初是由丁二烯氯化来完成的(式 9.25～9.27)。然而,这个路径使用了引起腐蚀问题的氯气,得到的副产物氯化钠也带来了后处理问题。所有大规模的商业公司都需要设法先于他们的竞争者寻找更好的路径来合成他们的关键中间体。均相催化的出现为改善己二腈的合成提供了一个机会。对于杜邦公司来说幸运的是这个新路径是被 Drinkard 在杜邦公司的实验室发现的。



$$CH_2{=}CHCH{=}CH_2 \xrightarrow{Cl_2} ClCH_2CH{=}CHCH_2Cl \xrightarrow{NaCN}$$

$$NCCH_2CH{=}CHCH_2CN \xrightarrow{H_2,\text{catalyst}} \underset{\text{Adiponitrile}}{NC(CH_2)_4CN} \qquad (9.25)$$



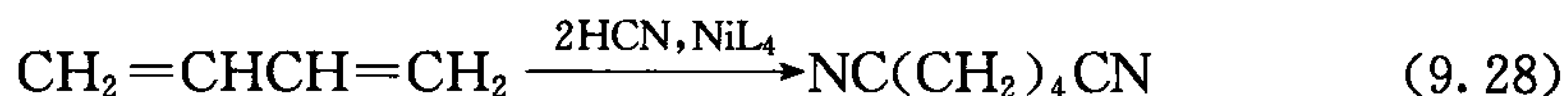
$$\underset{\text{Hexamethylene diamine}}{H_2NCH_2(CH_2)_4CH_2NH_2} \xleftarrow{H_2,\text{catalyst}} \underset{\text{Adiponitrile}}{NC(CH_2)_4CN} \xrightarrow{\text{(i)}H_2O,\text{(ii)}PCl_3} \qquad (9.26)$$

$$\underset{\text{Adipoyl chloride}}{ClCO(CH_2)_4COCl}$$



$$H_2NCH_2(CH_2)_4CH_2NH_2 + ClCO(CH_2)_4COCl \longrightarrow \text{nylon} \qquad (9.27)$$

在丁二烯的氢氰化过程中,用镍配合物作为催化剂,2mol 的 HCN 加到丁二烯中可以直接得到己二腈。



$$CH_2{=}CHCH{=}CH_2 \xrightarrow{2HCN,NiL_4} NC(CH_2)_4CN \qquad (9.28)$$

为了简单起见,我们以乙烯作为例子,它的氢氰化过程如图 9.6 所示。HCN 氧化加成到金属上得到 16e 的镍氢化物,接着经过乙烯插入得到一个乙基中间体(图 9.7)。还原消除生成产物 EtCN。丁二烯的氢氰化反应更为复杂。烯烃插入后,产物是一种烯丙基配合物(图 9.7);还原消除形成 3-戊烯腈。这种内烯首先会被异构化成末端烯而不会直接发生氢氰化形成己二腈。$HNiL_3^+$ 存在于反应混合物中,它是一种活性非常高的异构化催化剂。通过加氢机理,内烯被异构化成末端烯,接着发生氢氰化得到己二腈。异构化的一个显著特征是最稳定的烯烃异构体 2-戊烯腈,只以很小的速率形成。这是很幸运的,因为一旦形成 2-戊烯腈,它就不

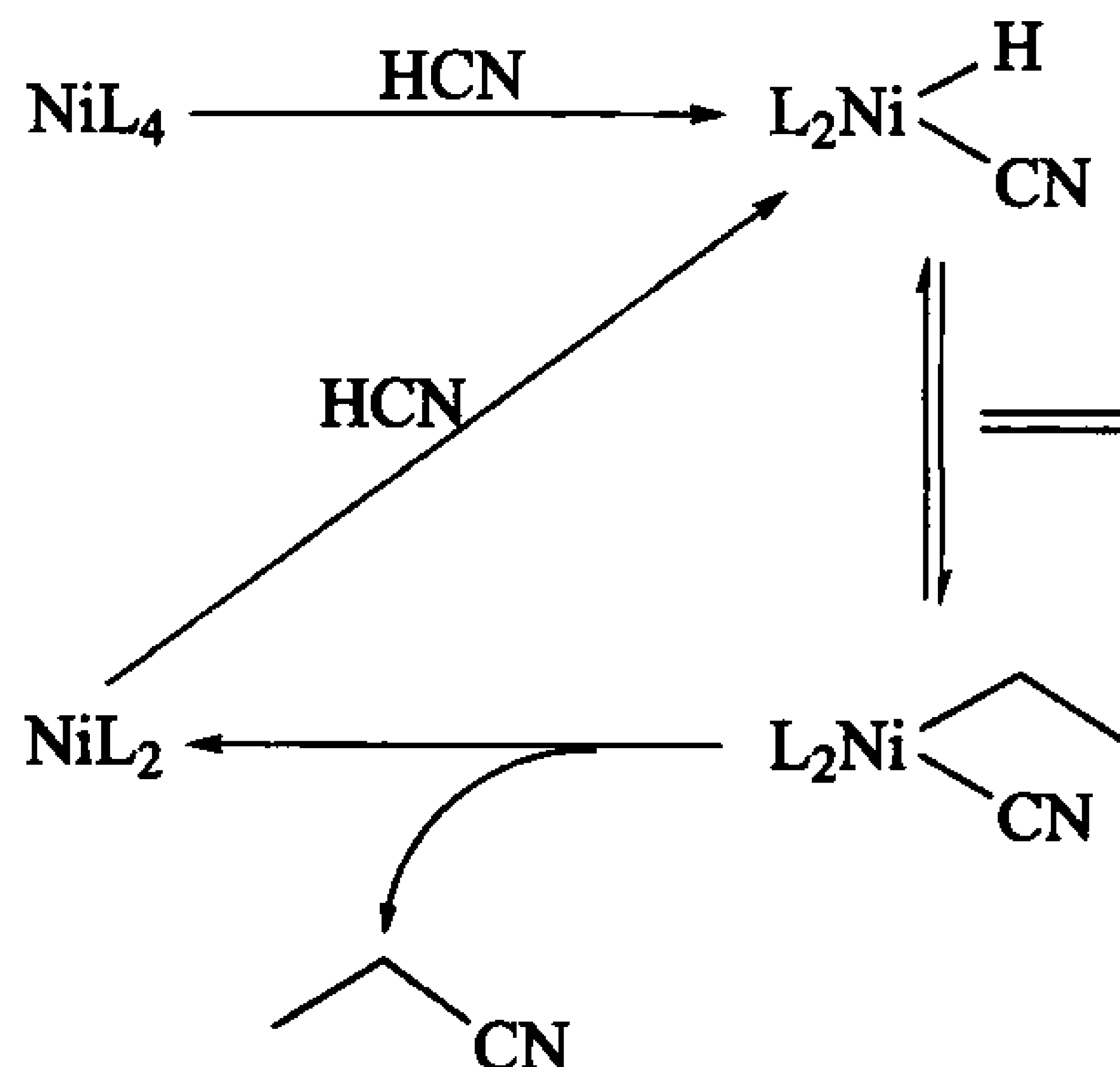



图 9.6　$NiL_4[L{=}P(O\text{-}o\text{-}tolyl)_3]$催化烯烃的氢氰化反应

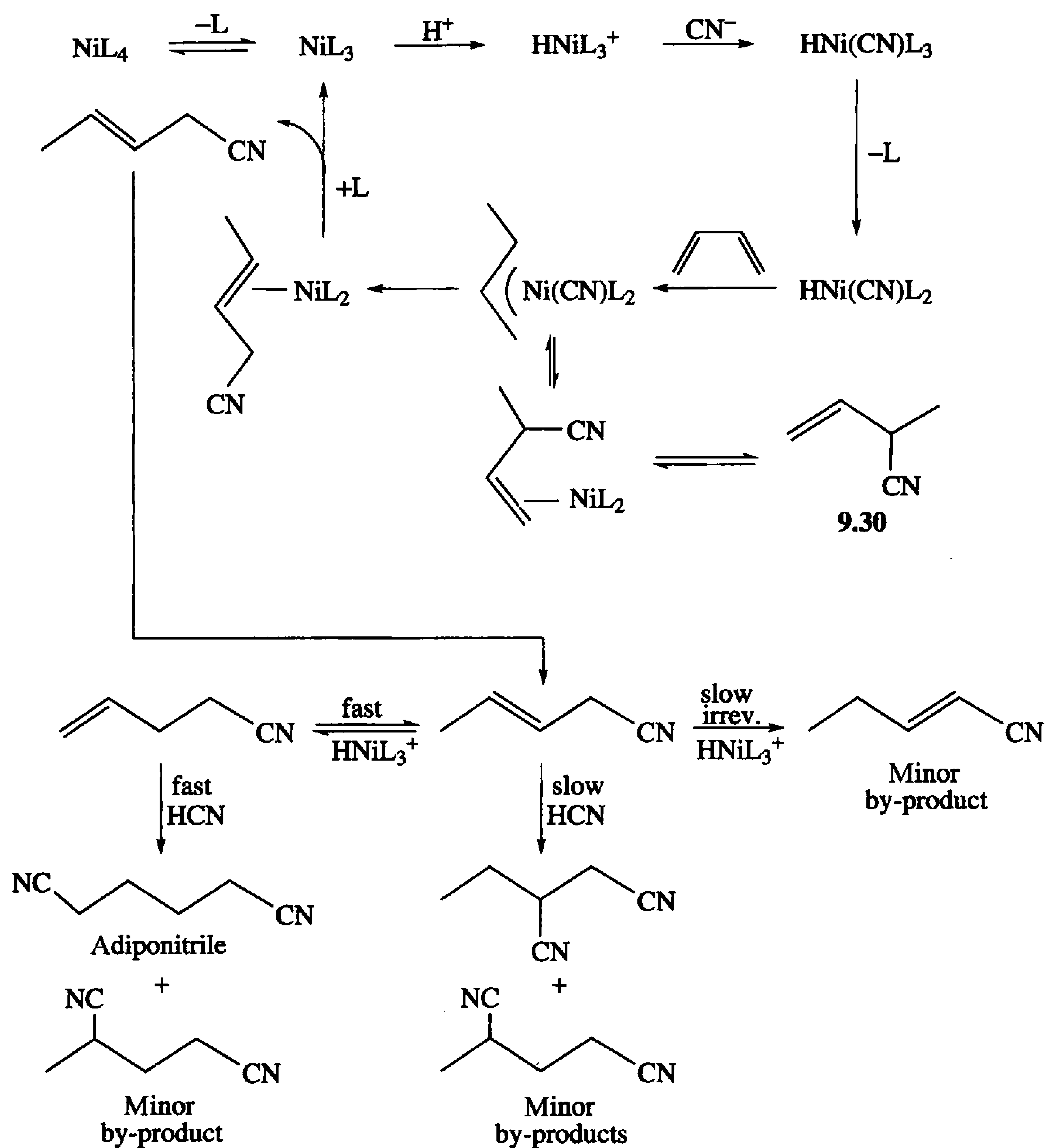



图 9.7 $NiL_4$ {[L=P(O-*o*-tolyl)$_3$]}催化丁二烯氢氰化反应。图的上半部分是第一个 HCN 的加成过程，下半部分是第二个 HCN 的加成过程

能返回成 3-异构体或 4-异构体，也不被氢氰化，而是作为一种污染的副产物残留下来。此外，4-戊烯腈一旦形成，就会很快地发生氢氰化反应，选择性地生成链状己二腈产物；而形成其他可能的二腈的速率却要慢得多。

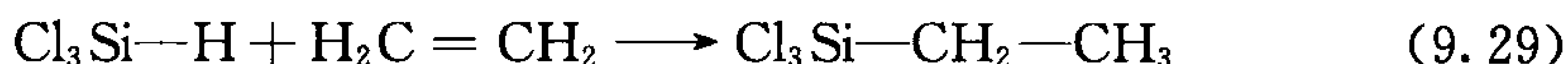
催化循环中的重要步骤是 L 的离去，从而打开金属上的一个空位。这些解离步骤的速率和平衡常数很大程度都是由配体的位阻来决定的。吸电子配体能促进催化循环中的其他步骤，因此邻甲苯基膦是最好的配体之一，它具有很大的空间位阻和强吸电子的双重特性。不对称催化剂也是有的[33]。

当第一个 HCN 加成到丁二烯上时，除了目标产物直链 3-丁烯腈生成之外还有一些支链的 2-甲基-3-丁烯腈(图 9.7 中的 **9.30**)生成。有趣的是，第一个 HCN 对丁二烯的加成是可逆的，因为支链的腈能被 $NiL_4$ 异构化成直链的腈。这就意味着具有活性的丙烯基腈 **9.30** 能和镍发生氧化加成重新回到 $\eta^3$-丙烯基镍腈化物。同位素跟踪实验表明：在再次加成形成直链腈之前，这种中间体会重新生成 HCN 和丁二烯。但是，饱和二腈的形成是不可逆的。

## 9.5 烯烃的氢硅烷化和硼氢化反应

### 9.5.1 氢硅烷化反应[34]

如式 9.29 所示，硅烷 $R_3Si—H$ 对 C=C 双键的加成，这是工业上生产含硅单体的重要反应，这种产物的用途广泛，如用在自愈合硅橡胶配制物方面。



$$Cl_3Si—H + H_2C=CH_2 \longrightarrow Cl_3Si—CH_2—CH_3 \qquad (9.29)$$

$H_2PtCl_6$ 是最早的氢硅烷化催化剂之一(1957 年)，或者称为 Speier 催化剂[35]，$H_2PtCl_6$ 活性非常高，仅 0.1 ppm 就能生效。尽管 Pt 是一种贵金属，但在工业上这种催化剂通常不从产物中回收。在氢硅烷化开始之前有一段诱导期，$H_2PtCl_6$ 被还原成活性催化剂 Pt(II)片段。如图 9.8a 所示，Chalk-Harrod[34] 机理多年前就被人们认可了。这种机理认为真正的催化剂可能是铂，一种非常精细的颗粒(半径为 10～1000Å)悬浮体。这就意味着 Speier 催化剂的活性形式是一种非均相催化剂。其他氢硅烷化催化剂，如 $Co_2(CO)_8$、$Ni(cod)_2$、$NiCl_2(PPh_3)_2$ 和 $RhCl(PPh_3)_3$，似乎是真正的均相催化剂，也可以用 Chalk-Harrod 机理很好地解释。

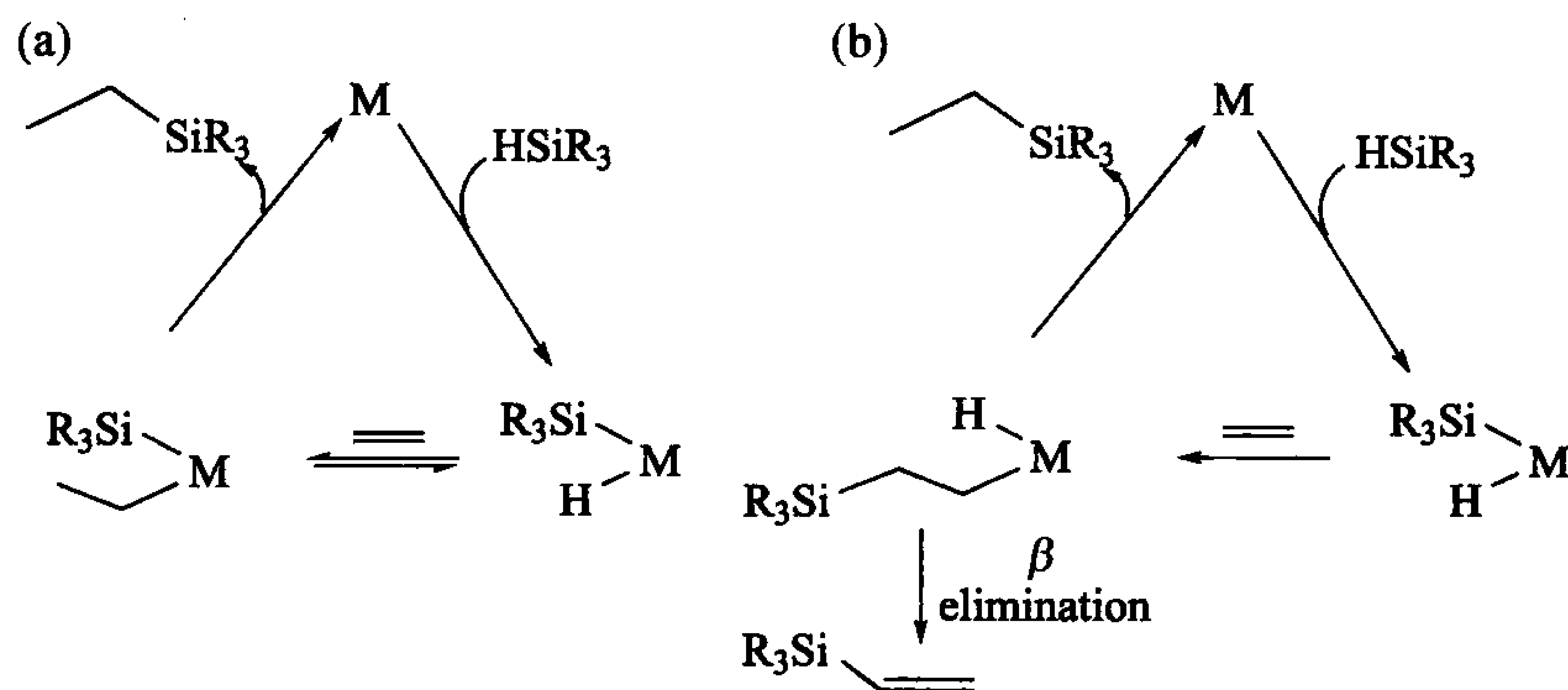



图 9.8 (a)烯烃硅氢化反应的 Chalk-Harrod 机理；(b) 另一种在 M-Si 键进行插入的机理，这可以解释硅氢化反应中烯基硅副产物的产生

正如烯烃的氢甲酰化反应一样，从 $RCH{=}CH_2$ 出发可以得到直链和支链两种产物：



$$RCH = CH_2 + R'_3Si{-}H \xrightarrow{cata} RCH_2CH_2SiR'_3 + RCH(Me)SiR'_3 \quad (9.30)$$

得到的各种产物的量由催化剂以及 R 和 R′的性质决定，但是直链形式通常趋于占绝大多数。不饱和的烯基硅烷 $RCH{=}CHSiR'_3$ 也是一种产物。虽然在大多数情况下它都是较少的产物，但也可以找到它占绝大多数的反应条件。Chalk-Harrod 机理不能解释这种脱氢硅化产物的形成，但图 9.8b 的循环机理却可以解释这种情况，在这个机理中烯烃首先插入 M—Si 键，接着中间体烷基的 $\beta$ 消除直接生成乙烯硅烷。正如在加氢反应中一样，通常发生的是顺式加成。反式加成是由于中间体烯基金属的异构化，正如我们在式 7.21 和式 7.22 中看到的一样，炔烃插入 M—Si 键的反应肯定是占优势的（>99%）。$Co_2(CO)_8$ 也能催化硅烷的许多其他反应，如图 9.9 所示。氢锡化反应，Sn—H 加成到烯烃上也是引人关注的。

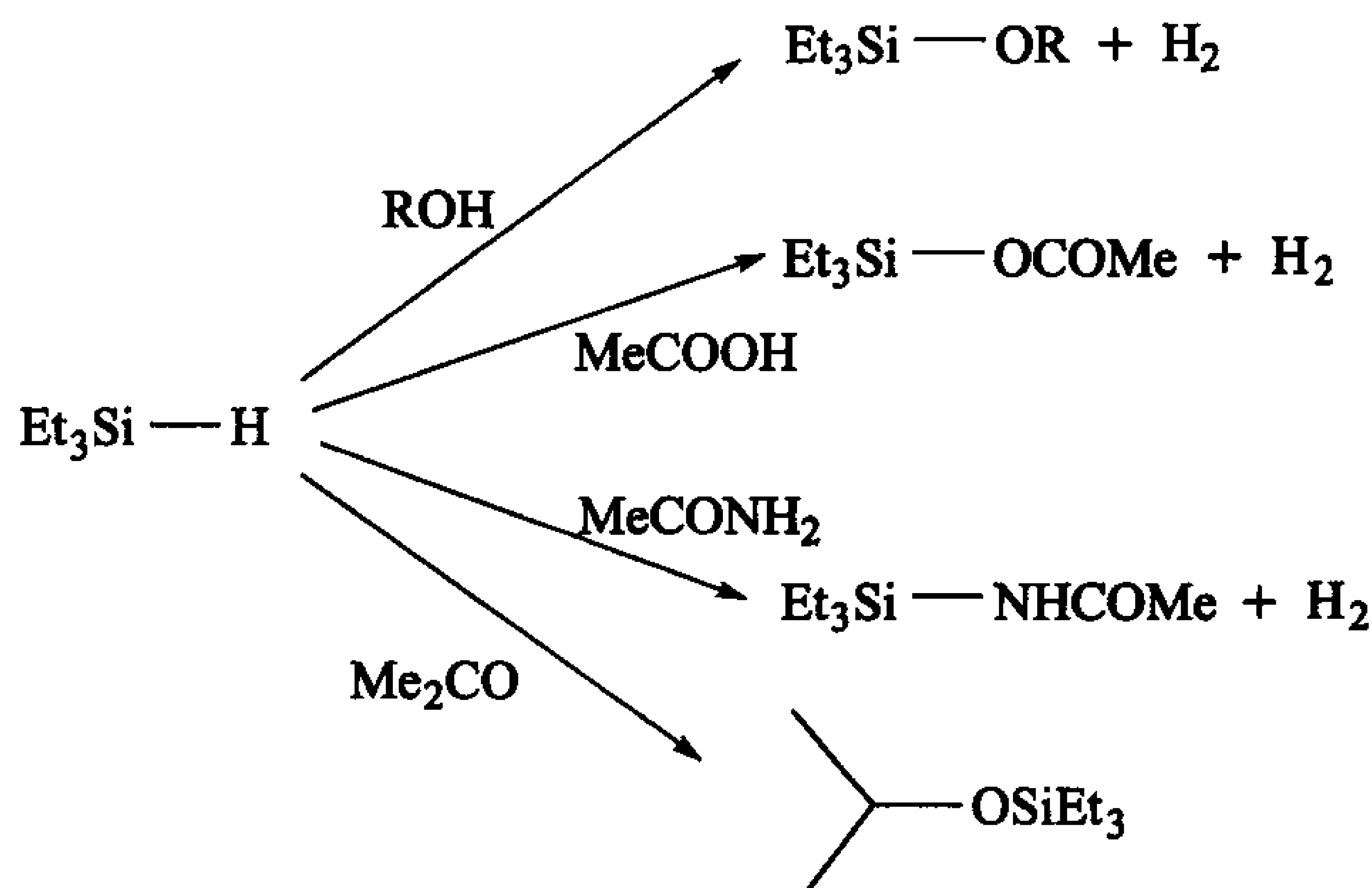
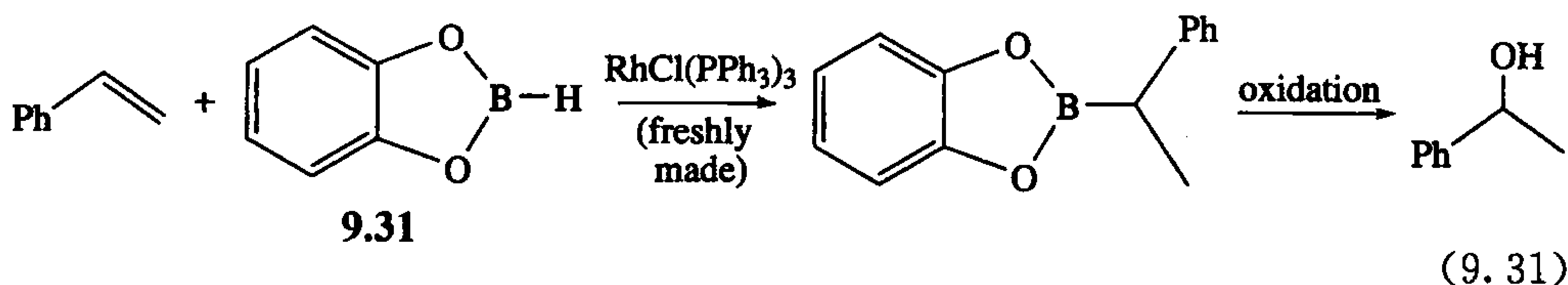



图 9.9　其他金属催化硅烷的反应

### 9.5.2　硼氢化反应[36]

$RhCl(PPh_3)_3$ 催化儿茶酚硼烷（**9.31**）上的 B—H 键加成到烯烃上（式 9.31）。这个反应不用催化剂也可以进行，但是催化反应具有不同的化学、区域和立体选择性。烷基硼产物的氧化反应通常得到相应的醇。这个催化循环相当复杂，反应体系可能有多个活性片段，并且反应结果取决于所用的催化剂是放置一段时间的还是新鲜制备的。近年来，也有化学家报道了改良的催化剂包括不对称催化剂[36]。




(9.31)

## 9.6 偶联反应

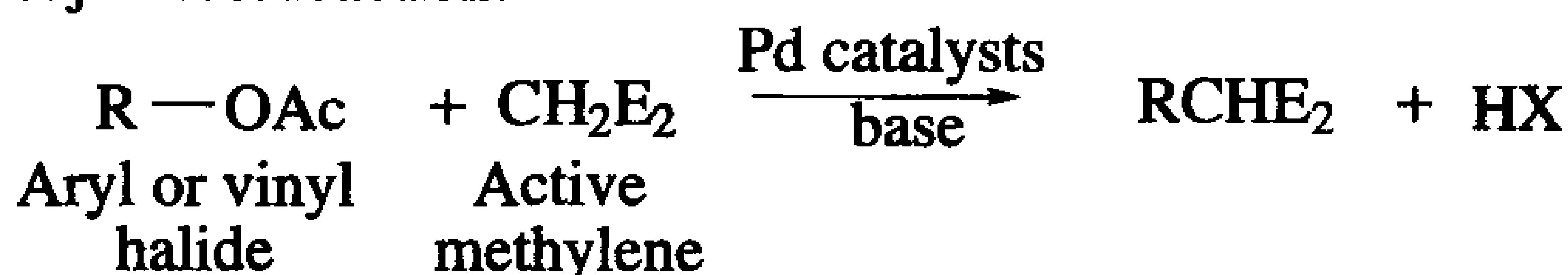
钯催化剂在碳-碳和碳-杂原子的偶联反应中应用得非常广泛[37-41]，它是从 Tsuji 和 Trost 早期的研究中发展起来的，当今在有机化学和制药工业中已经具有重要的地位。其中应用最广的偶联反应罗列如下，并按照研究论文通常采用人名反应的方式表示。

所有的这些反应都是用各种各样的钯配合物或乙酸钯和 $PR_3$ 的简单混合物来催化的。它们首先都可能经过 Pd(II)还原成 Pd(0)，接着通过 RX 的氧化加成生成 R—Pd(II)中间体。R 通常必须是芳基或烯基；否则 $\beta$ 消除会使所需的R—Pd 中间体发生分解。碱性、大体积的磷化物如 $P(t\text{-Bu})_3$ 和 X-phos(**4.11**)通过与钯形成高活性的中间体 PdL 来促进氧化加成步骤，这与它的微观逆反应过程是一致的。Pd(II)的还原消除，通常是由三配位的 LPd(R)(X)中间体发生(6.5 节)。

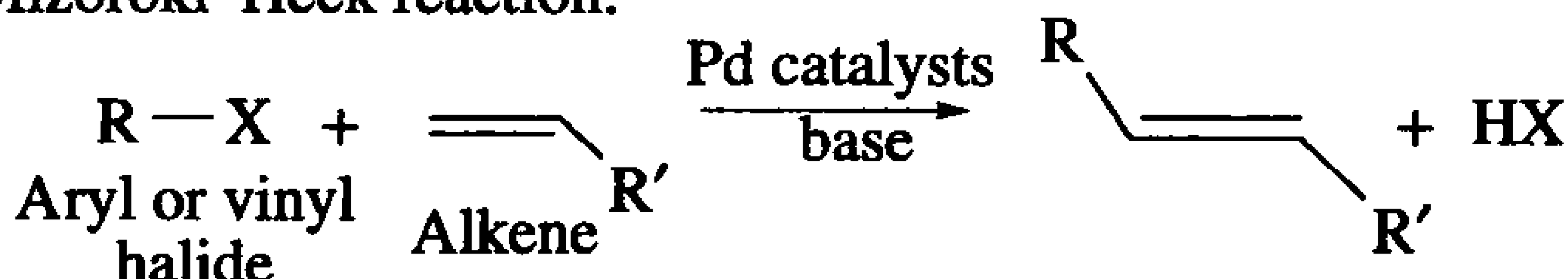
Tsuji-Trost 反应中，乙酸烯丙酯首先氧化加成到 Pd(0)催化剂上形成 $\pi$-烯丙基配合物，再经过活泼亚甲基脱质子形成的碳负离子的亲核进攻得到偶联产物；烯丙醇和醛也能进行相似的偶联反应。

在 Mizoroki-Heck 反应中[37]，Pd—R 首先发生烯烃的插入反应，接着经过 $\beta$ 消除得到产物。碱(如 NaOAc)的存在是必要的，它可以在最后一步消除 HX 使钯得到再生。烯烃上的吸电子基团(electron-withdrawing group, EWG)R′是为了确保插入步骤朝所示的方向发生，生成 R′CH＝CHR 而不是 $CH_2$＝CRR′。Pd—R键朝着 $Pd^+$—$R^-$ 的方向被极化，所以 R 基团进攻 C＝C 双键带正电荷的一端，而这端是远离 EWG 的。

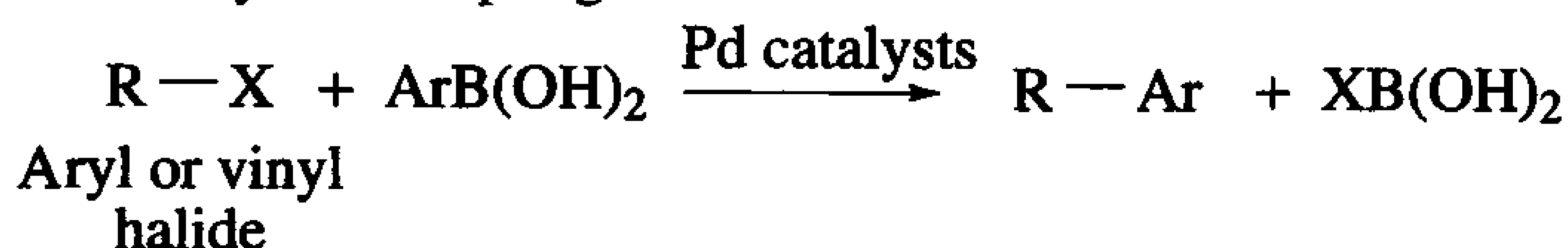
Tsuji-Trost reaction:



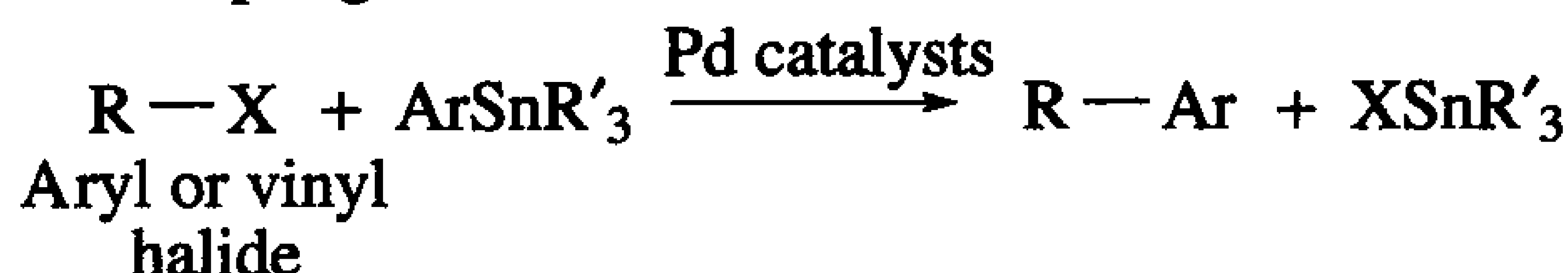

Mizoroki-Heck reaction:



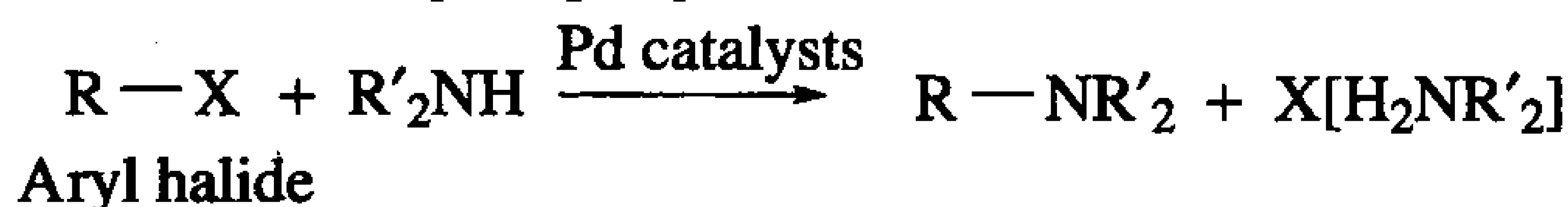

Suzuki-Miyaura coupling:



Stille coupling:




Buchwald-Hartwig coupling:




其他三个偶联反应[39]也发生了 RX 氧化加成，但是阴离子基团 X 接着被底物上的亲核基团、芳基或者 $NR_2$ 基团所取代。最后，还原消除得到产物。其他亲核试剂也有同样的效果。例如，芳基卤化物和酚发生 C—O 偶联形成芳基醚[40a]、炔烃和芳基卤化物发生偶联形成内炔(Sonogashira 偶联)[40b]。

图 9.10 和图 9.11 所示的机理只说明了这些反应的主要步骤，不同条件下反应的细节可能不一样。这些反应通常是按 Pd(0)/(II)机理进行的，但在某些情况下，也可能有 Pd(II)/(IV)机理。

不对称偶联反应见第 14 章。

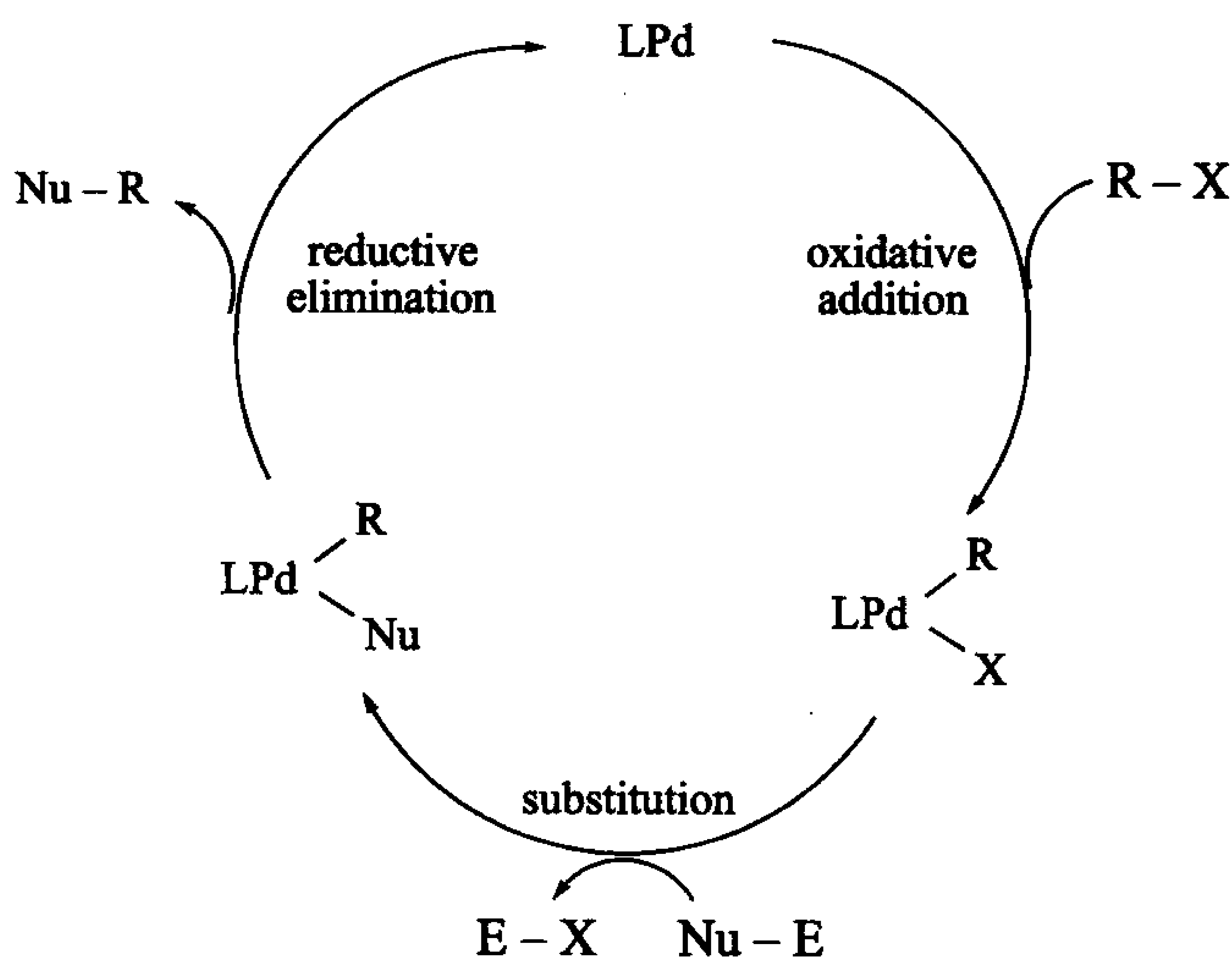



图 9.10　Suzuki-Miyaura 偶联反应[R 为芳基或烯基，E 为 $B(OH)_2$]、Stille 偶联反应[R 为芳基或烯基，Nu 为芳基，E 为 $SnR'_3$]以及 Buchwald-Hartwig 偶联反应(R 为芳基或烯基，Nu 为 $NR'_2$，E 为 H)的机理图

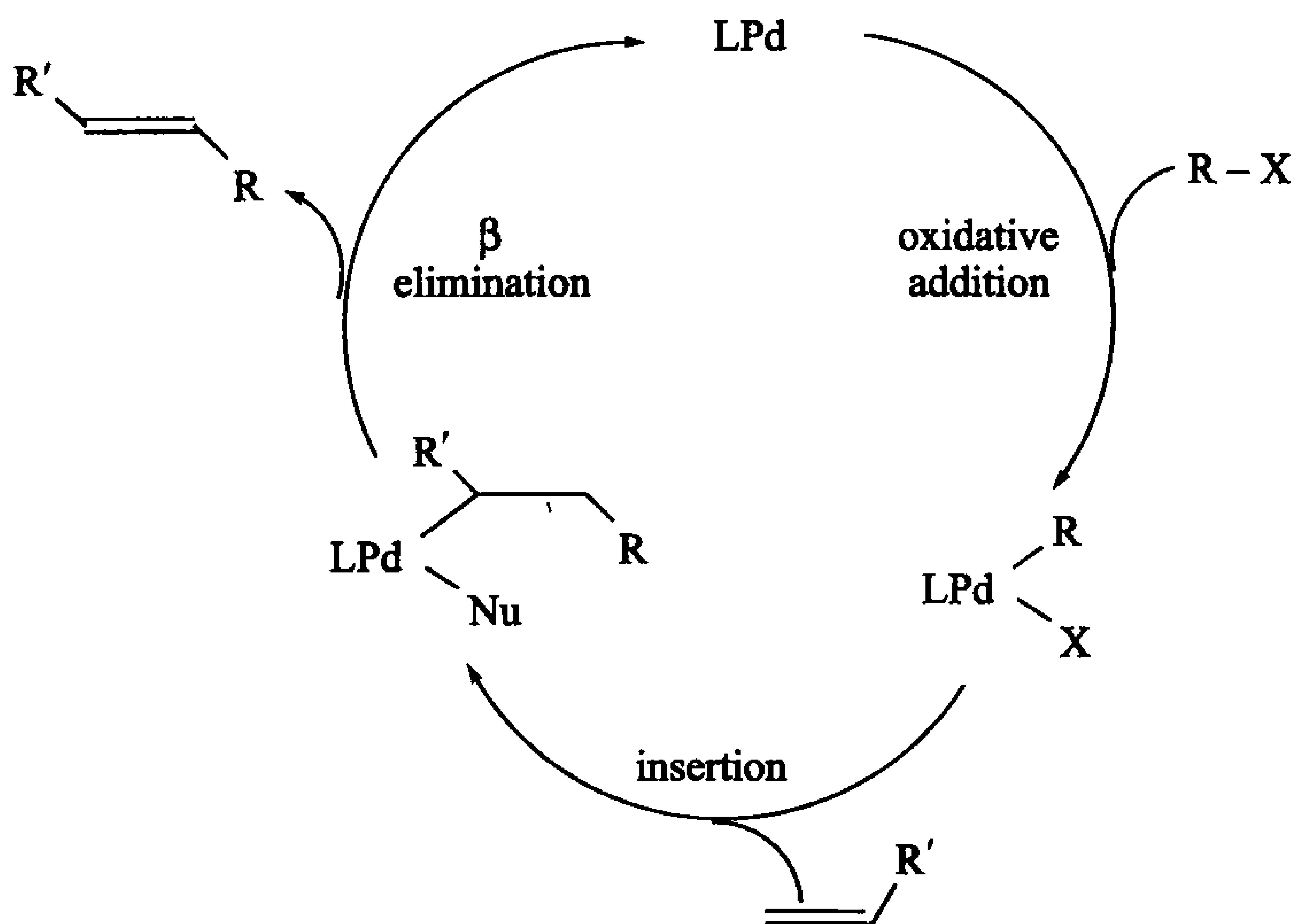



图 9.11 Mizoroki-Heck(R'为吸电子基团)偶联反应的机理图

## 9.7 有机金属的“氧化酶”反应

用于还原反应的有机金属催化剂远远比被用于氧化反应的要普遍得多，在某种程度上是因为有机金属化合物通常会被空气所破坏。众所周知，处于高氧化态并且有牢固配体的金属配合物可以作为氧化催化剂。不仅如此，应用有机金属催化剂进行氧化反应的研究已经取得了很好的成果[42]。例如，Stahl[43]和 Sheldon 等[44]已经报道了用空气作为主氧化剂的一系列催化氧化反应，氧气作为反应物使底物氧化。因为 $O_2$ 的还原是一个 4e 过程，通常很难通过有机化合物的氧化与它结合，有机化合物的氧化一般是以 1e 和 2e 步骤进行。其他主要氧化剂比如 *t*-BuOOH 和 $Na_2OOSO_3$ 也经常被使用，但它们的成本更高，并且原子经济性也更低。“氧化酶”这一说法指的是用 $O_2$ 氧化底物，而不是把 $O_2$ 的氧原子加入底物中。

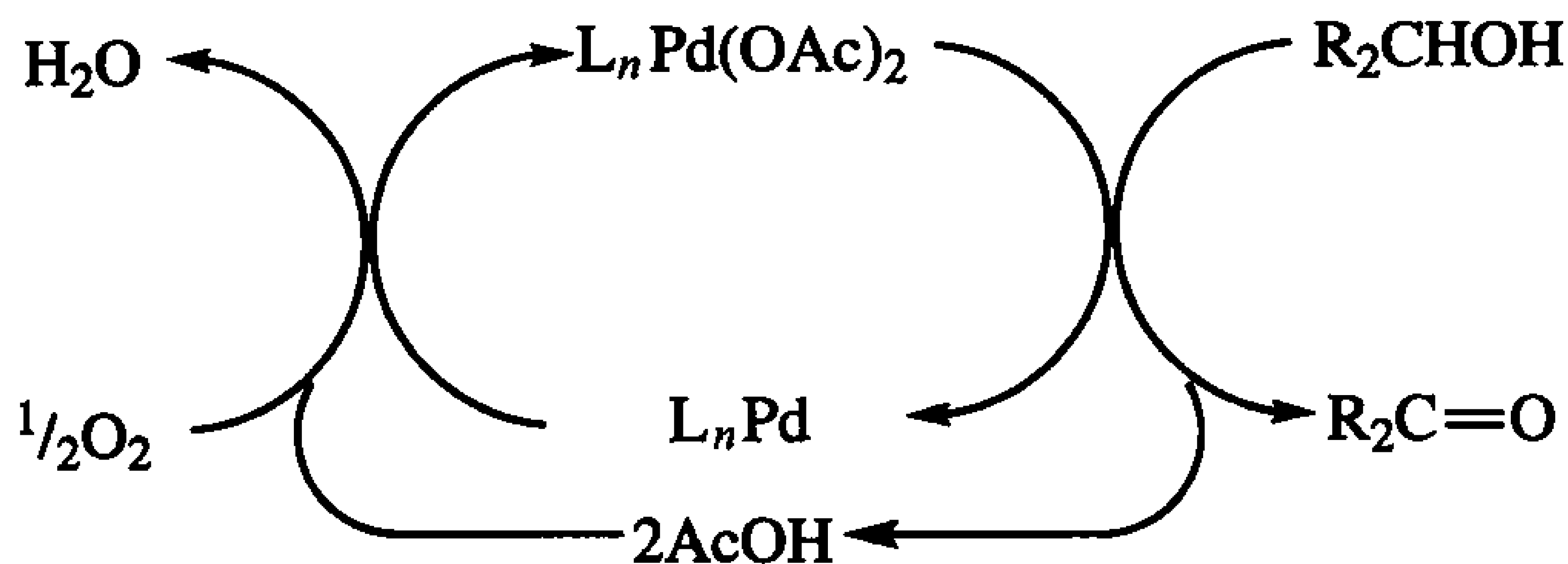



图 9.12 钯氧化酶反应的可能催化循环

例如，$Pd(OAc)_2$-吡啶体系对于醇的氧化，烯烃的分子内杂环化和碳环化，烯烃的 O—C 和 C—C 偶联，叔醇的 C—C 氧化断裂都具有活性。醇氧化的基本路径如图 9.12 所示；$O_2$ 的还原可能是通过 $O_2$ 插入到 Pd—H 上完成的。

## 9.8 表面和固载的有机金属催化剂

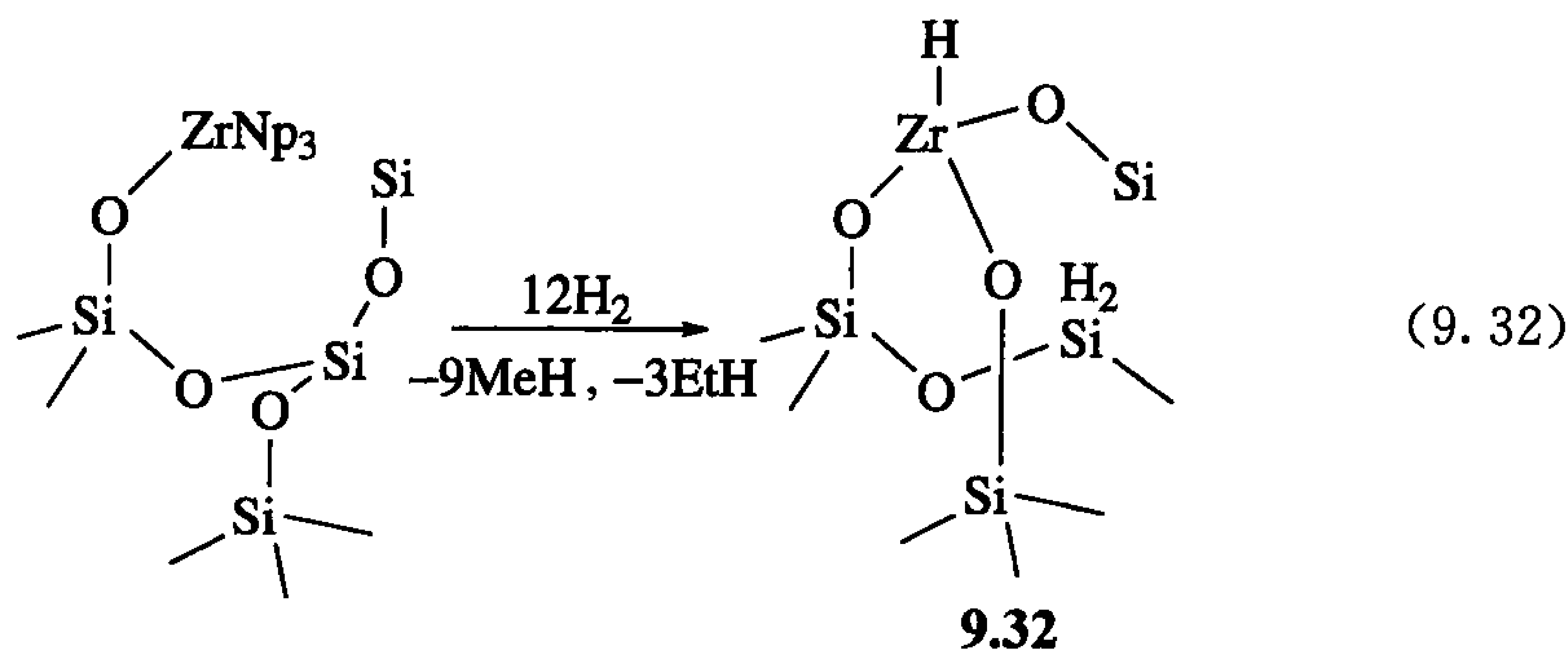
有机金属配合物能通过多种多样的方式制备成固载催化剂，这类催化剂比可溶性均相催化剂能更好地和可溶性产物进行分离。

### 9.8.1 表面有机金属化学[45]

经典的多相催化剂一般是把金属颗粒固载在固体表面(如二氧化硅和碳)，它具有重要的商业价值。人们已经证明在二氧化硅上固载各种有机金属是有可能的，因为金属可以通过共价键嵌入二氧化硅表面形成单核配合物。二氧化硅表面有 SiOH 基团，通常以≡Si—O—H 表示，它能与金属形成≡Si—O—M 从而和金属连接起来。亲氧的前过渡金属特别适合用这种方法。

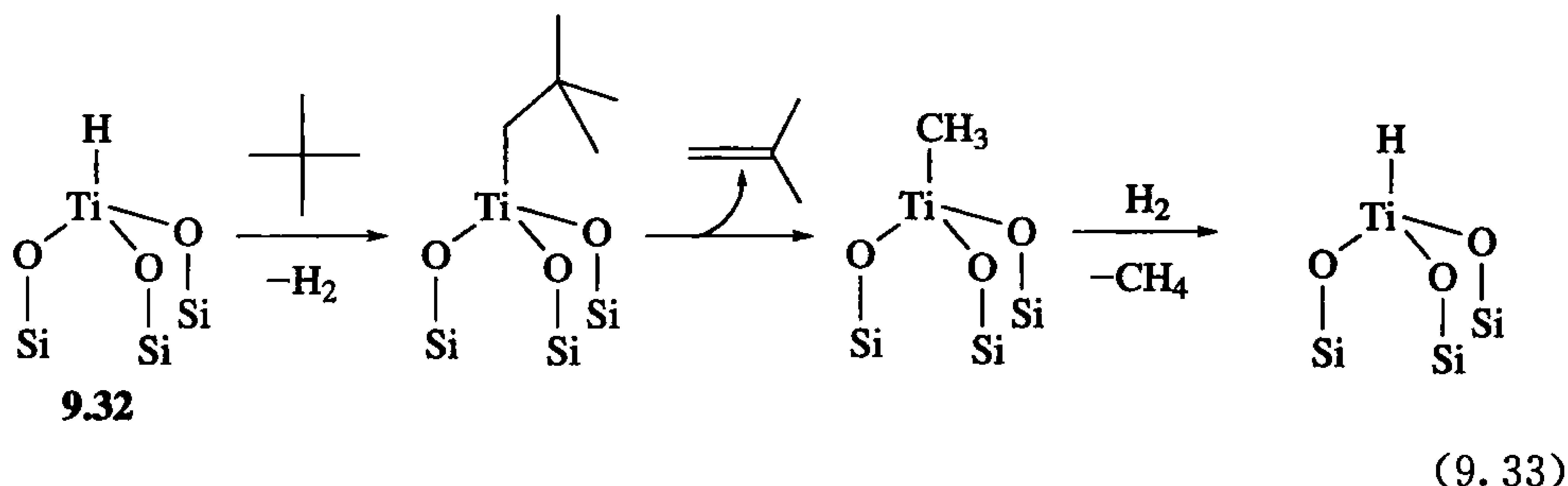
一旦有机金属被固定到某个固体表面，常规的溶液表征方法不再适用。不过，结合 EXAFS(扩展的 X 射线吸收精确结构：见第 16 章)、固体 NMR 和 IR 光谱，一般能给出足够的信息来表征表面固定片段。

固载金属催化剂一般具有不寻常的催化活性，这可能是位点独立的结果，它阻止了不具有活性的二聚物 $M(\mu\text{-}OR)_nM$ 的形成。例如，$ZrNp_4$(Np 为新戊基)与二氧化硅反应形成一种被认为是≡Si—O—$ZrNp_3$[45] 的结构。该反应只形成一种 Si—O—Zr 键是因为只有 1 当量的 NpD 被释放出来。≡Si—O—ZrNp 和 $H_2$ 在 150℃下反应生成 $CH_4$ 和 EtH(不是 NpH)，并且生成一种含$(\equiv Si—O)_3ZrH$ 结构 [$\nu$(Zr—H)＝625$cm^{-1}$]和 $SiH_2$ 基团[$\nu$(Si—H)＝2196$cm^{-1}$，2263 $cm^{-1}$]的单加氢物(**9.32**)。转化过程如式 9.32 所示，这个过程中新生成的锆加氢物和二氧化硅表面的 SiOSi 桥发生反应。氢解反应释放出 $CH_4$ 和 EtH，而非 NpH，是因为在 $H_2$ 存在下，$(\equiv Si—O)_3ZrH$ 催化 NpH 生成 $CH_4$ 和 EtH。




(9.32)

当氢化物**9.32**和NpH一起处理时也会发生这种C—C键断裂反应。不过，这个反应最初的产物是MeH和$Me_3CH$。这个反应可能经过新戊基锆中间体的$\beta$烷基消除，如式9.33所示。新生成的异丁烯被加氢成$Me_3CH$，甲基锆被氢化成甲烷。

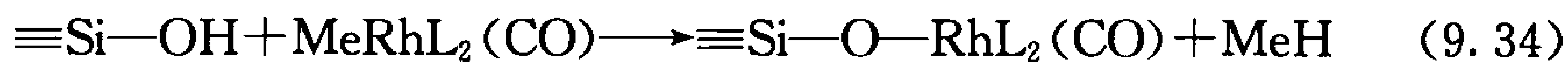



(9.33)

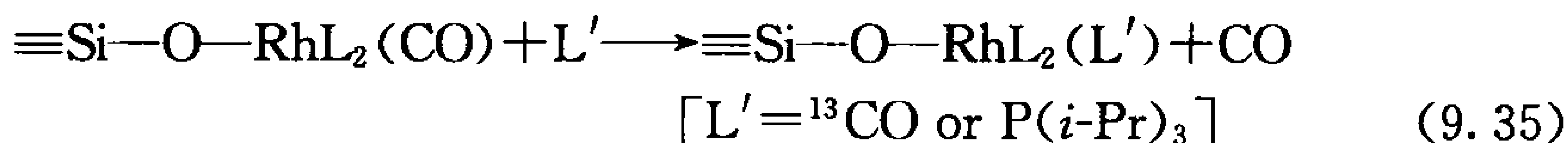
许多这种类型的物种都有催化活性。例如，在活化剂MAO（$[MeAlO]_n$参见12.2节）的存在下，$Cp^*ZrMe_3/Al_2O_3$被加热到500℃可以得到一种乙烯聚合催化剂；[(≡SiO)Re(≡C*t*-Bu)(=CH*t*-Bu)($CH_2$*t*-Bu)]对烯烃复分解反应有活性。值得一提的是，很多此类催化剂实现了在多相催化中未有的，在均相催化中很少见的烷烃转化反应。例如，$(\equiv Si—O)_3TaH$引发脂肪烃的歧化反应得到低级和高级的同系物，比如从乙烷生成甲烷和丙烷。

很多工业上重要的催化剂都是由有机金属化合物共价接到固体表面上得到的。例如，Phillips烯烃聚合催化剂[46]是$CrCp_2$被固载在二氧化硅上。虽然人们对该催化剂的结构没有完全一致的意见，但人们普遍认为Cr与二氧化硅表面的Si—OH基团通过Si—O—Cr键相连，这和形成**9.32**的方法相似。

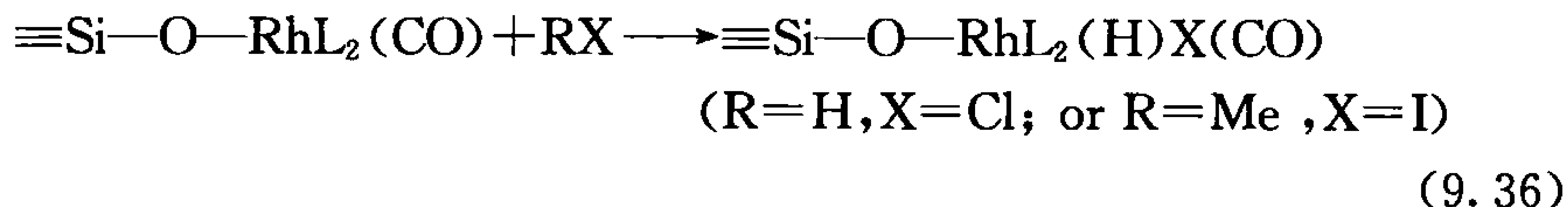
后过渡金属也能被固载到二氧化硅上。例如，$[MeRhL_2(CO)]$（L为$PMe_3$）和二氧化硅表面的羟基反应使Rh(Ⅰ)连接到固体表面(**9.33**)，并释放出甲烷（式9.34）[47]。**9.33**的CO可以被$^{13}CO$和P(*i*-Pr)取代（式9.35），还可以与HCl及MeI发生氧化加成反应（式9.36）。



$$\equiv Si—OH + MeRhL_2(CO) \longrightarrow \underset{\mathbf{9.33}}{\equiv Si—O—RhL_2(CO)} + MeH \quad (9.34)$$



$$\equiv Si—O—RhL_2(CO) + L' \longrightarrow \equiv Si—O—RhL_2(L') + CO$$
$$[L' = {}^{13}CO \text{ or } P(i\text{-}Pr)_3] \quad (9.35)$$

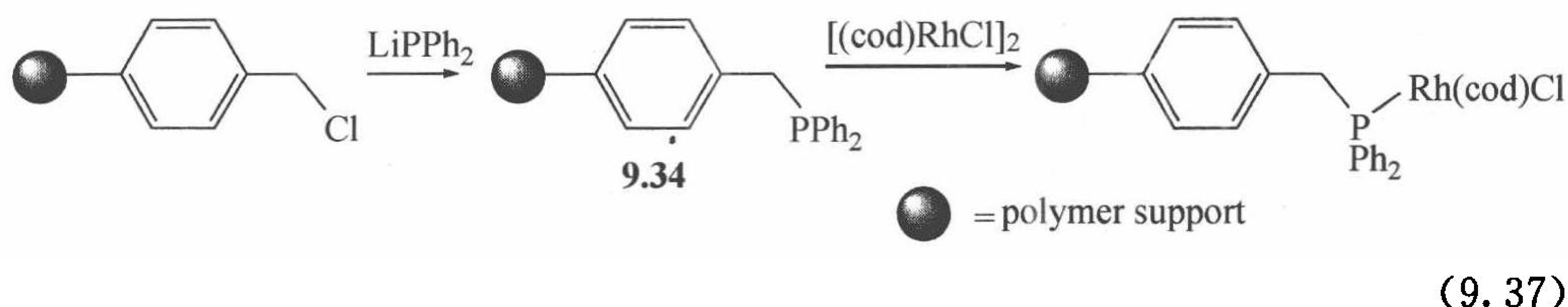


$$\equiv Si—O—RhL_2(CO) + RX \longrightarrow \equiv Si—O—RhL_2(H)X(CO)$$
$$(R=H, X=Cl;\ \text{or } R=Me, X=I)$$
$$(9.36)$$

### 9.8.2 聚合物固载有机金属化合物[48]

交叉连接的聚苯乙烯会形成许多小球，它们在有机溶剂中体积会溶胀，产生一

种“瑞士奶酪”式的结构，在这个结构里很多内表面就可以接触到外部试剂。Merrifield 发现这种内部表面可以通过氯甲基化使各种片段嫁接到孔隙里。式 9.37 描述了 Merrifield 树脂上的 $CH_2Cl$ 基团如何被转化成—$PPh_2$ 基团；球体代表聚合物。




(9.37)

**9.34** 是固载了 $PR_3$ 的聚合物，某种聚合物可以通过 $PR_3$ 与金属键合。这样得到的配合物是具有活性的催化剂，并且有着能从反应介质中通过过滤很好地分离出来的优势。固载的催化剂原则上允许多种催化剂独立作用，不会相互影响，实现多步合成。

### 9.8.3 均相/多相催化不确定性

由于金属表面是多相催化剂，任何一种均相催化剂的一些或者全部都可能分解成金属纳米颗粒（直径为 10～1000 Å 的金属颗粒）出现在均相溶液中。实际上，它却是一种非均相催化剂。很多早期的“均相”催化中，金属盐与还原剂都在同一极性溶剂中，这是合成纳米颗粒的理想条件。例如，很多不同的钯配合物都能催化 Heck 反应，但通过 Hg(0)测试法却鉴定出 Heck 反应真正的活性物种是钯纳米颗粒[49]。金属 Hg 使非均相催化剂失活但均相催化剂通常不受影响[26]。在最近的一个研究中，非均相不对称催化被证明是有可能的，Jansat 等[50]通过用不对称“配体”修饰纳米颗粒表面使 e. e. 值达到 90%，表明其中不对称催化剂不是均相催化的。钯催化剂特别容易变成 Pd(0)金属，并且以下两种催化反应对于真正的均相催化剂来说是不常见的：硝基苯的还原和芳烃的加氢。因此，当我们研究均相催化时，还要进行催化剂的多相性测试。

- 通过第 6～8 章中讨论过的反应步骤进行的催化过程是有机金属化学非常重要的应用。
- 定位和不对称催化剂（p. 211）能得到高选择性。
- 中间体必须是动力学竞争者（p. 214）；检测到的中间体可能实际上并不参加催化循环。

## 参考文献

[1] B. Cornils, Ed., *Multiphase Homogeneous Catalysis*, Wiley-VCH. Chichester, 2005.

[2] B. Heaton, Ed. , *Mechanism in Homogeneous Catalysis: A Spectroscopic Approach*, Wiley, VCH, Weinheim, 2005.

[3] P. W. N. M. van Leeuwen, *Homogeneous Catalysis: Understanding the Art*, Kluwer, Dordrecht, 2004.

[4] B. Cornils and W. A. Herrmann. Eds. , *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, 2nd ed. , 3 vols. , Wiley-VCH. Weinheim, 2002.

[5] E Maseras and A. Liedós. Eds. , *Computational Modeling of Homogeneous Catalysis*, Kluwer, Dordrecht, 2002.

[6] B. M. Trost, *Acc. Chem. Rev.* **35**, 695, 2002.

[7] G. J. Ten Brink, I. W. C. E. Arends, and R. A. Scholdon, *Science* **287**, 1636, 2000.

[8] P. F. Cook and W. W. Cleland, *Enzyme Kinetics and Mechanism*, Garland Science, New York, 2007.

[9] A. Fersht, *Enzyme Structure and Mechanism*, 2nd ed. , W. H. Freeman, San Francisco, 1985.

[10] S. Kromppiec, M. Pigulla, M. Krompiec, B. Marciniec, and D. Chadyniak, *J. Mol. Catal. A* **237**, 17, 2005.

[11] D. Seyferth, *Organometallics* **22**, 2, 2003.

[12] C. P. Casey and C. R. Cyr, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 2248, 1973.

[13] P. Meakin, C. A. Tolman, and J. P. Jesson, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 3240, 1972.

[14] R. H. Crabtree, K. Fujita. Y. Takahashi, and R. Yamaguch, (1,5-Cyclooctadiene) (tricyclohexylphosphine)(pyridine)iridium(I) Hexafluorophosphate in the *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, Wiley, Hoboken, NJ, 2007.

[15] R. R. Schrock and J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 2134, 1976. A. H. Hoveyda, D. A. Evans, and G. C. Fu. *Chem. Rev.* **93**, 1307, 1993.

[16] W. J. Tang and X. M. Zhang, *Chem. Rev.* **103**, 3029, 2003.

[17] C. R. Landis and J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 1746, 1987.

[18] H. U. Blaser, C. Malan, B. Pugin, F. Spindler, H. Steiner, and M. Studer, *Adv. Synth. Catal.* **345**, 103, 2003.

[19] N. T. S. Phan, M. Van Der Sluys, and C. W. Jones, *Adv. Synth. Catal.* **348**, 609, 2006.

[20] J. W. Faller, A. R. Lavoie, and J. Parr, *Chem. Rev.* **103**, 3345, 2003.

[21] D. G. Blackmond, *Acc. Chem. Res.* **33**, 402, 2000.

[22] S. Siegel, Ruthenium Catalysts, in the *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, Wiley, Hoboken, NJ, 2007.

[23] R. N. Perutz and S. Sabo-Etienne, *Angew. Chem. -Int. Ed. Engl.* **46**, 2578, 2007.

[24] K. Gruet, E. Clot, O. Eisenstein, D. H. Lee, B. Patel, A. Macchioni, and R. H. Crabtree, *New J. Chem.* **27**, 80, 2003.

[25] C. M. Hagen, J. A. Widegren, P. M. Maitlis, and R. G. Finke, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 4423, 2005.

[26] D. R. Anton and R. H. Crabtree, *Organometallics* **2**, 855, 1983.

[27] J. R. Bleeke and E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 556, 1981.

[28] (a) E. Peris and R. H. Crabtree, *Coord. Chem. Rev.* **248**, 2239, 2004. (b) S. Gladiali and E. Alberico, *Chem. Soc. Rev.* **35**, 226, 2006. (c) M. Haniti, S. A. Hamid and J. M. J. Williams, *Tetrahedron Lett.* **48**, 8263, 2007. (d) C. Gunanathan, Y. Ben-David, and D. Milstein, *Science* **317**, 790, 2007.

[29] T. Ohkuma, N. Utsumi, K. Tsutsumi, K. Murata, C. Sandoval, and R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 8724, 2006.

[30] L. H. Slaugh and R. D. Mullineaux, *J. Organometal. Chem.* **13**, 469, 1968.

[31] C. Muller, Z. Freixa. M. Lutz, A. L. Spek, D. Vogt. And P. W. N. W. van Leeuwen, *Organometallics*

**27**, 834, 2008.

[32] G. D. Cuny and S. L. Buchwald, *Synlett* **1995**, 519.

[33] J. Wilting, M. Janssen, C. Muller, M. Lutz, A. L. Spekl, and D. vogt, *Adv. Synth. Catal.* **349**, 350, 2007.

[34] A. K. Roy, *Adv. Organometal. Chem.* **55**, 1, 2008.

[35] M. P. Sibi, Hydrogen Hexachloroplatinate(IV) in the *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, Wiley, Hoboken, NJ, 2007.

[36] J. F. Hartwig and C. N. Muhoro, *Organometallics* **19**, 30, 2000. A. M. Carroll, T. P. O'Sullivan, and P. J. Guiry, *Adv. Synth. Catal.* **347**, 609, 2005.

[37] I. P. Beletskaya and A. V. Cheprakov, *Chem. Rev.* **100**, 3009, 2000.

[38] A. F. Littke and G. C. Fu, *Angew. Chem. -Int. Ed. Engl.* **102**, 4176, 2002.

[39] S. Kotha, K. Lahiri, and D. Kashinath, *Tetrahedron* **58**, 9633, 2002.

[40] (a) A. R. Muci and S. L. Buchwald, *Cross-Coupling Reactions* **219**, 131, 2002. (b) R. Chinchilla and C. Najera, *Chem. Rev.* **107**, 1979, 2003.

[41] E. Neigishi and L. Anastasia, *Chem. Rev.* **109**, 1979, 2003.

[42] F. Meyer and C. Limberg, Eds., *Organometallic Oxidation Catalysis*, Springer, New York, 2007.

[43] S. S. Stahl, *Angew. Chem. -Int. Ed. Engl.* **43**, 3400, 2004.

[44] R. A. Sheldon, I. W. C. E. Arends, G. J. Ten Brink, and A. Dijksman, *Acc. Chem. Res.* **35**, 774, 2002.

[45] C. Coperet, M. Chabanas, R. P. Saint-Arroman, and J. M. Basset, *Angew. Chem. -Int. Ed. Engl.* **42**, 156, 2003.

[46] E. Groppo, C. Lamberti, S. Bordiga, G. Spoto, and A. Zacchina, *Chem. Rev.* **105**, 115, 2005.

[47] S. L. Scott, M. Szpakowicz, A. Mills, and C. C. Santini, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 1883, 1998.

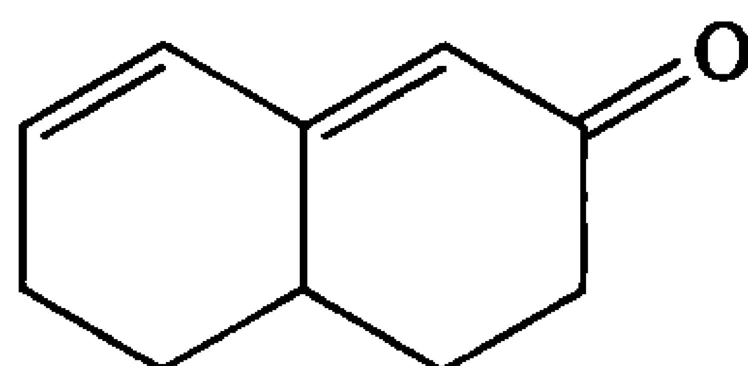
[48] N. E. Leadbeater and M. Marco, *Chem. Rev.* **102**, 3217, 2002.

[49] M. R. Eberhard, *Org. Lett.* **6**, 2125, 2004.

[50] S. Jansat, M. Gomez, K. Philippot, G. Muller, E. Guiu, C. Claver, S. Castillon, and B. Chaudret, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 1592, 2004.

## 练 习 题

1. 许多均相催化剂可以催化化合物 **9.35** 的加氢。在所有的情况下主产物都是酮 $C_{10}H_{16}O$，但还形成了少量的酸性化合物 $C_{10}H_{12}O$，**9.36**。**9.36** 的最合理的结构是什么？它是怎么形成的？

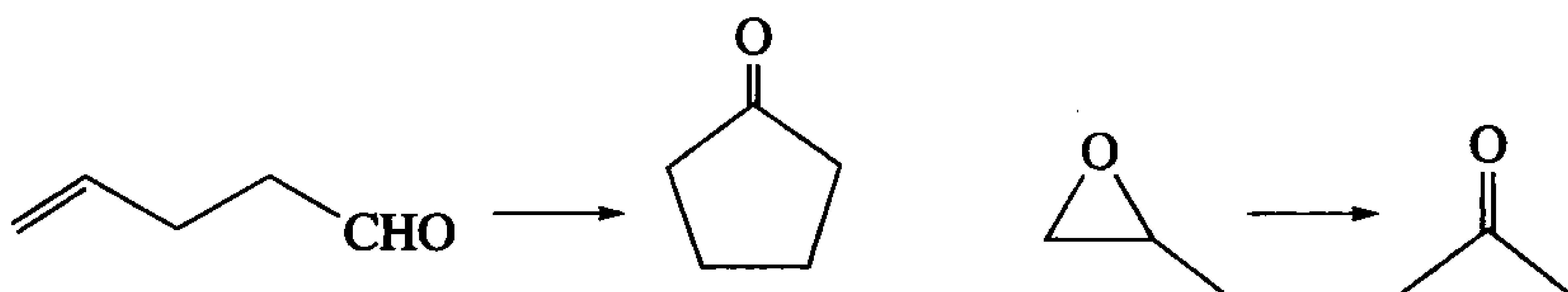



**9.35**

2. 你是否认为 Rh(triphos)Cl 是一种烯烃加氢的催化剂（triphos 为 $Ph_2PCH_2CH_2CH_2PPhCH_2CH_2CH_2PPh_2$）？添加 $BF_3$ 或 $TlPF_6$ 可能会怎样影响反应结果？

3. 预测 HCN、$Ni\{P(OR)_3\}_4$ 和 1,3-戊二烯的氢氰化反应中会发生什么情况？

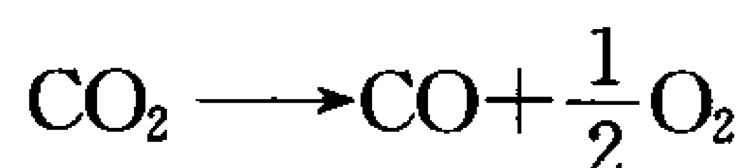
4. 参考式 9.19 中的第一步，写出一个芳烃用($\eta^3$-allyl)Co{P(OMe)$_3$}$_3$ 加氢的机理。为什么认为用于芳烃加氢的均相催化剂是如此稀少？你认为联苯或萘比起苯来是更容易还是更难还原？解释原因。
5. 为下列反应给出合理的机理，这些反应是用 Rh(I)复合体催化的，比如RhCl($PPh_3$)。



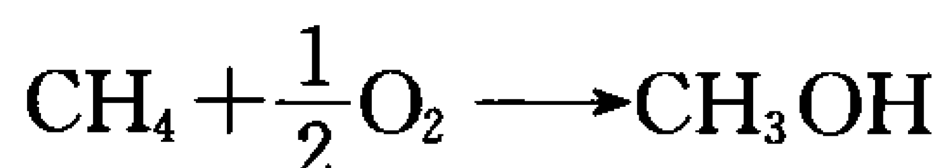

6. 请对下列反应找到的催化剂的可能性发表你的看法：



$$\text{propane}\longrightarrow\text{cyclopropane}+H_2$$

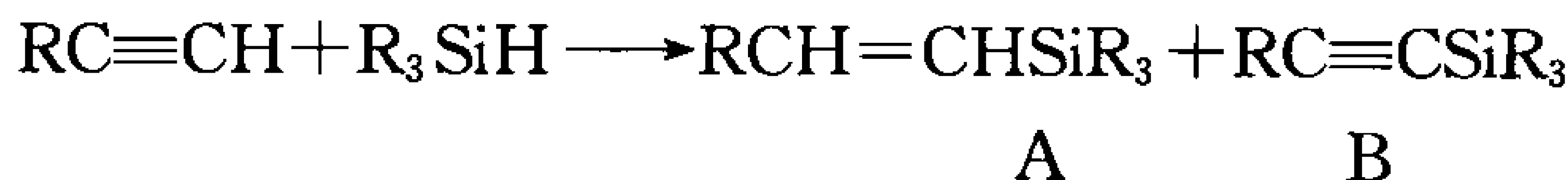


$$CO_2\longrightarrow CO+\frac{1}{2}O_2$$



$$CH_4+\frac{1}{2}O_2\longrightarrow CH_3OH$$

7. 你认为 $H_2PtCl_6$ 的比较适合的结构式是什么？为什么该化合物通常被称为氯铂酸？确认你所推测的结构式的电子数和氧化态是否合理。
8. 在一些炔的均相氢硅化反应中，除了常见产物(**A**)之外，有时也会发现第二种产物(**B**)。你认为 **B** 是怎么形成的？试写出此反应的方程式，如果 **A**/**B** 比例为 1∶1，你将会得出 **A** 和 **B** 不是唯一产物。推测第三种产物有机硅化物 **C** 的最大特征，它通常和 **B** 等当量形成。



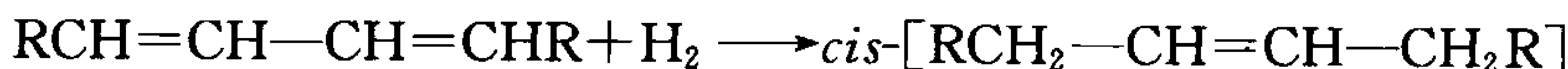
$$RC\equiv CH+R_3SiH\longrightarrow \underset{A}{RCH=CHSiR_3}+\underset{B}{RC\equiv CSiR_3}$$

9. 用($\eta^6$-$C_6H_6$)Ru($CH_2$=$CHCO_2Et$)$_2$/Na[$C_{10}H_8$](Na[$C_{10}H_8$]是还原剂)催化的如下反应：



$$2CH_2=CHCO_2Et\longrightarrow EtOOCCH=CHCH_2CH_2COOEt$$

已经被杜邦公司的工作者作为一种合成脂肪酸的可能路径来研究，它是一种重要的合成尼龙的前体。请给出反应机理。如何应用某种稍作修饰的底物来验证你的机理？
10. ($\eta^6$-$C_6H_6$)Mo(CO)$_3$ 是用 $H_2$ 还原 1,3-二烯为顺式单烯的一种催化剂；推测这个反应是如何进行的，为什么会形成顺式产物，为什么烯烃不会被进一步还原成烷烃？



$$RCH=CH—CH=CHR+H_2\longrightarrow cis\text{-}[RCH_2—CH=CH—CH_2R]$$

# 第 10 章　有机金属化学中的物理方法

现在我们来学习鉴定一个新配合物和归属其立体化学的方法，并利用光谱学和晶体学方法研究其性能。引文包含介绍性的内容和更高级的处理方法。

## 10.1　分　离

所用的方法和有机化学中的研究方法相似。在常温常压下，尽管一些金属有机化合物是液态[如 $CH_3C_5H_4Mn(CO)_3$]或气态[如 $Ni(CO)_4$]，但多数是非挥发性的晶体物质。它们的溶解性和有机物相类似。许多金属有机化学物与有机化合物一样在水中和空气中是稳定存在的。金属有机化学与有机化学的主要差别在于一些金属有机化合物对空气敏感，能与氧气和水发生反应。最为敏感的是正电性的 *f* 区金属和 *d* 区前过渡金属的金属有机化合物。通常结晶物质比液相中的更稳定，但是大多数情况下两者都必须保存在氮气或氩气中，而且所有使用的溶剂必须完全除水除氧。一种常用的方法是用带有真空阀的过滤瓶装置，利用真空阀除去溶液中的空气和充入氮气。利用 Schlenk 玻璃仪器可以在普通的实验台上进行惰性气氛下的所有实验操作。在另一种装置中，操作可以在充满氮气的惰性气氛的箱子中进行。这听起来比较复杂，有一本优秀的专著详细地介绍了这一技术[1a]。

## 10.2　$^1$H NMR 谱

多种光谱技术可用来确认化合物的结构[1b]，但金属有机化学家更依赖，甚至是过于依赖核磁共振谱。$^1$H NMR 技术对金属氢化物的鉴定最常用[2]，因为相对于 TMS($SiMe_4$)所处的高场位移，它在一个相对空白的波谱化学位移区间(0～−40ppm)振动[3]。这种特殊的化学位移与金属 *d* 电子的屏蔽有关，通常随着 *d* 电子数的增加其化学位移变得越负。氢原子的数目由可以通过积分确定，如果还有膦存在，其氢数目可从核磁共振 P 谱的偶合常数$^2J$(P,H)确定(10.4 节)[4]。$^nJ$(X,Y)是指原子核 X 和 Y 之间的偶合；*n* 代表连接 X 与 Y 之间最短的距离的化学键的数目。在膦氢配合物中，其中膦核与处于其顺式或反式的氢之间的$^2J$(P,H)偶合也能在氢谱中看到。反式的偶合常数(90～160Hz)比顺式的偶合常数大(10～30Hz)，这在确定分子的立体结构时非常有用。图 10.1 是一些八面体铱氢化物的

谱图,从图 10.1 可以推断出化合物的立体化学结构。其他一些具有核磁共振活性的给体原子的核磁共振谱也具有类似的顺式<反式的偶合作用关系。5-配位、7-配位、8-配位和 9-配位的氢化物通常是流变的,配合物中配体的交换速度非常快,以至于其在核磁共振的时标(~$10^{-2}$ s)范围内变成相互等价的。后文(10.5 节)我们将较详细地讨论这一问题。

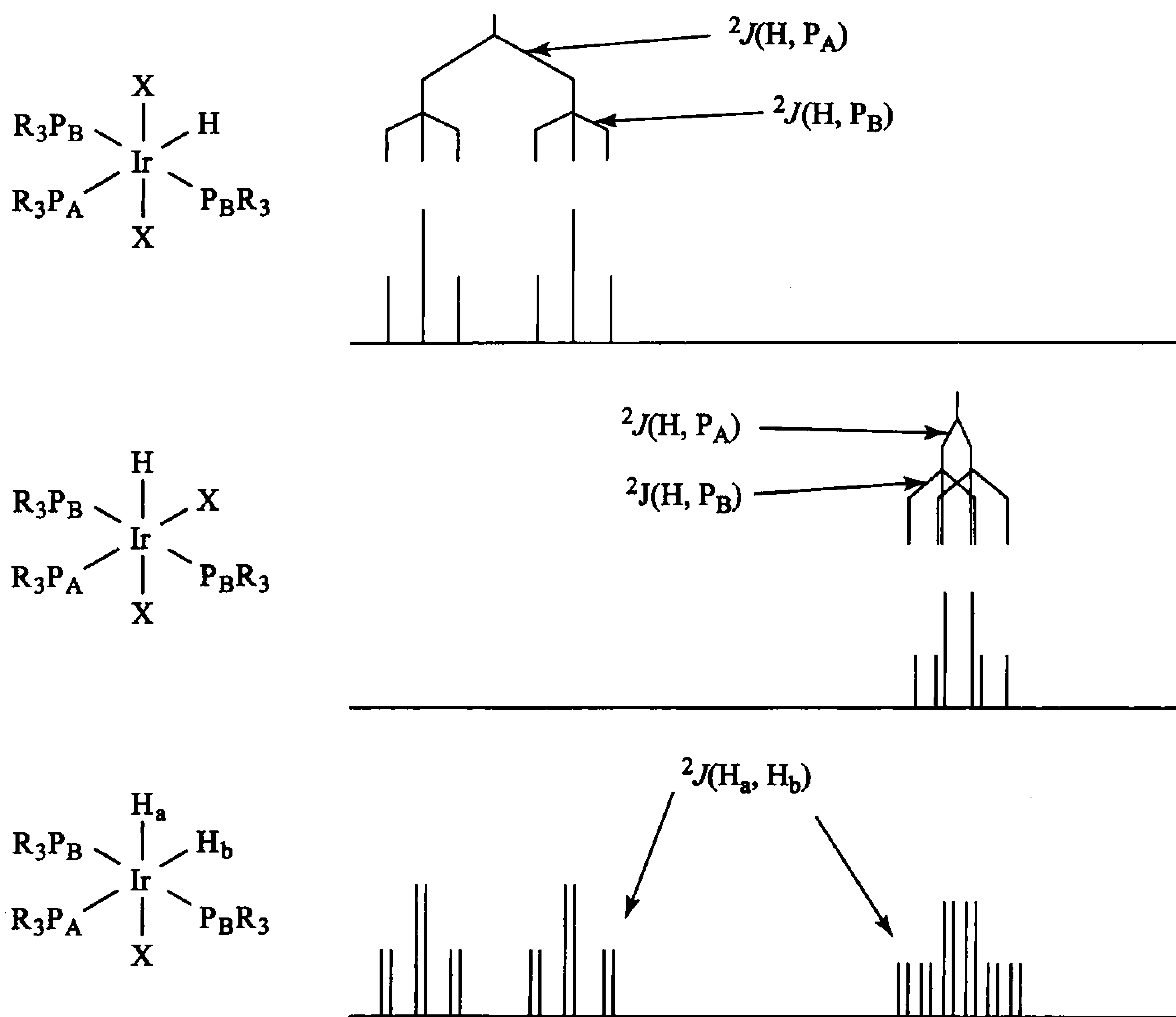



图 10.1　一些铱的氢化物的$^1$H NMR 谱图。每个立体化学给出一个特征偶合模式

### 10.2.1　形式偶合

对于烷基膦,如 $PMe_3$ 或 $PMe_2Ph$,可以从核磁共振氢谱中得到重要的立体化学信息。如果两个这种膦相互处于顺式,那么它们的振动相互独立,我们通常看到是一个由 $I=1/2$ 的$^{31}$P 核偶合导致的甲基双峰。如果这两种膦处于反式位置,磷原子间的偶合会变得很大,以至于甲基核磁共振也受到影响。我们看到是一个中间峰变宽的畸变三重峰,而不是一个简单的双峰。这种现象称为形式偶合[3],意味着甲基似乎受到了其自身和反式 P 核的相同偶合,从而导致三重峰的出现(图 10.2a)。这种情况发生在当两个等价的膦核之间的偶合常数$^2J$(P,P)变大时,因

为此时两个膦处于反式位置。当(P—M—P)夹角在 90°和 180°之间时，P—P 偶合常数介于两值之间，得到的是介于双重峰和三重形式偶合的图谱(图 10.2b 和 10.2c)。

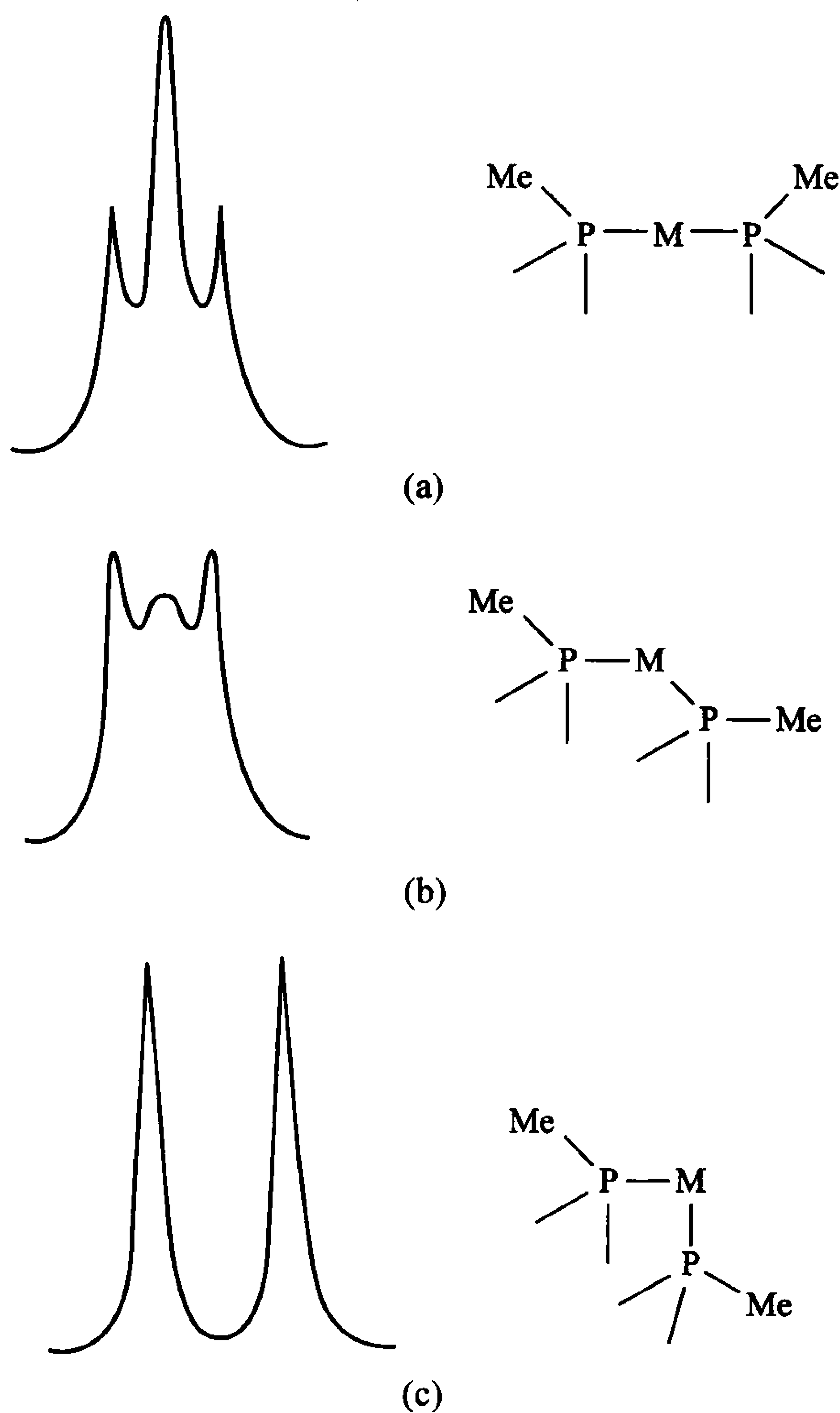



图 10.2　甲基膦配合物中 PMe 质子共振的形式偶合。每个甲基显示出对其自身 P 核和第二个具有足够大 $^2J(P,P')$ 的膦核的偶合。当键角 P—M—P 从 180°开始减小，形式偶合变小，减小到 90°出现一个单一双重峰，这是因为膦甲基只对本身的 P 核产生偶合作用，而对第二个膦不产生偶合作用

### 10.2.2　非对映异位

金属配合物中的 $PMe_2Ph$ 配体的核磁共振氢谱能够提供配合物对称性的有用

信息。假设我们希望仅从核磁共振谱来区别 **10.1** 和 **10.2**(图 10.3)。如图 10.3 所示,**10.1** 有一个包含有 X、Y、$PMe_2Ph$ 磷原子和金属的对称面。请注意,在 $PMe_2Ph$ 异构体中,Ph 基团也在对称面中,镜面反映一个 P—Me 到另一个基团上,导致它们两个相互等价。在 **10.2** 中,没有这样的对称平面,因此 Me′和 Me″是不等价的。这种情况发生时,两个甲基称为非对映异位基团[2a]。一般情况下,如果分子中的两个基团没有对称元素时,则两个基团是不等价的。到目前为止,最常见的情况是一个包含 M—P 键的对称面;这种面的出现使两个甲基相互等价。非

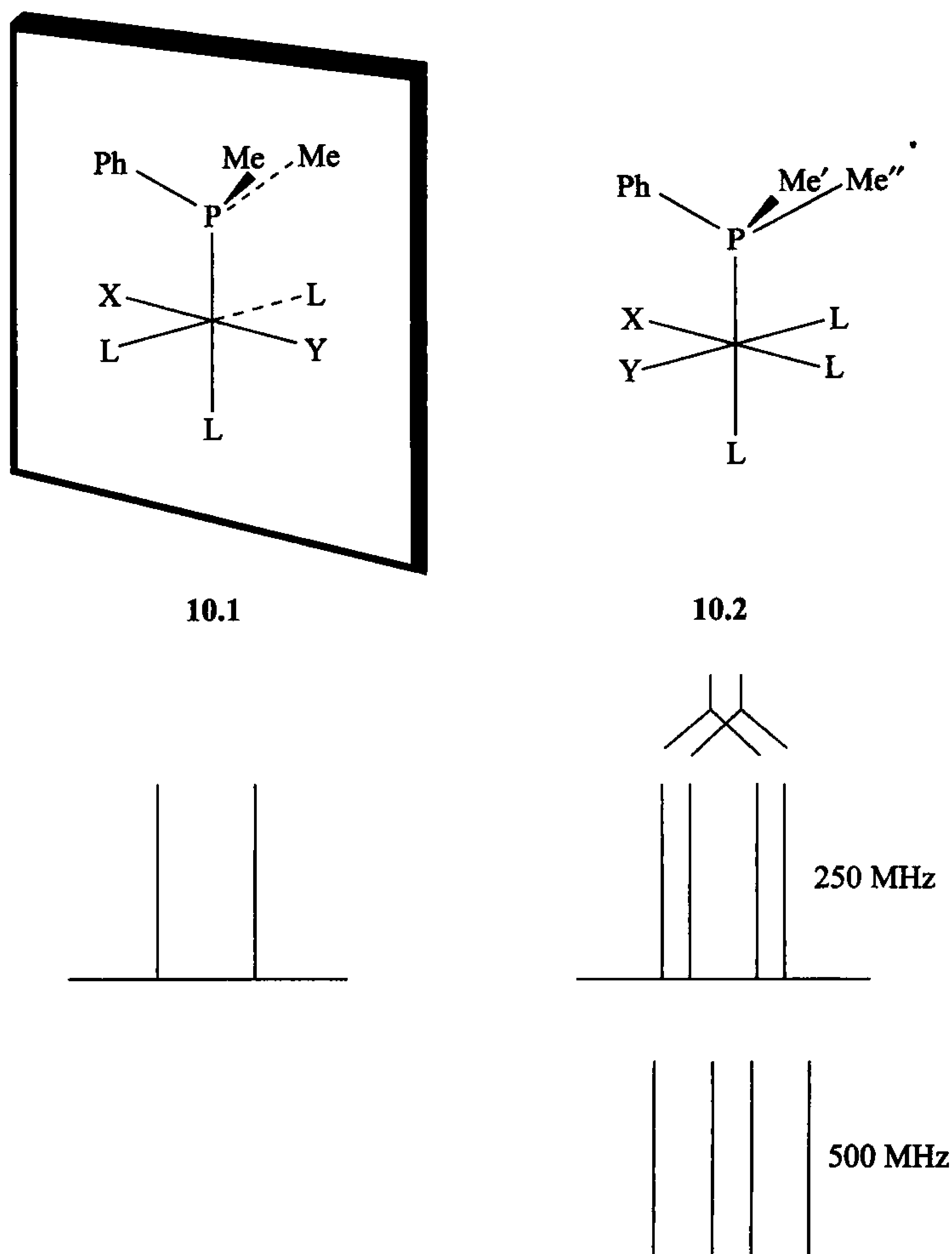
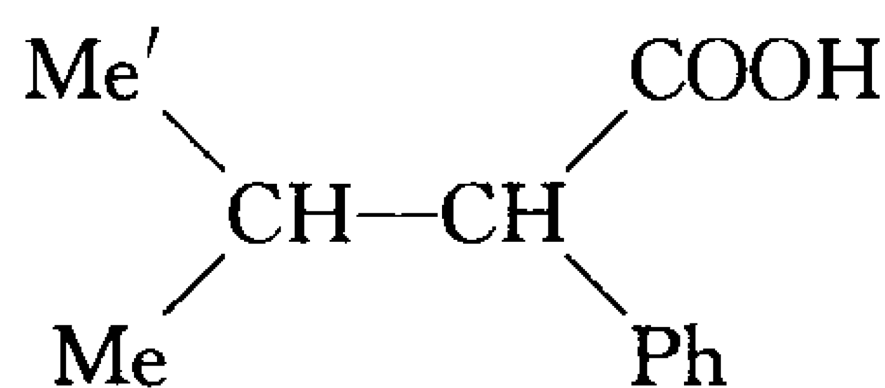



图 10.3　**10.1** 中的甲基 NMR 氢谱相同,因为它们之间存在一个包含 P—M 键的镜面;由于存在 $^2J(P,H)$ 偶合,它们显示一个二重峰。**10.2** 中的甲基不等价(非对映异位),其共振频率也不同。两个不同的二重峰出现在高场不同位置,与偶合作用导致的单个双峰有明显的区别,后者的峰形不会随磁场的变化而变化

对映异位基团是不等价的，两者的化学位移不同。因此，我们将看到 **10.1** 是一个简单的双峰（因为 P 偶合），**10.2** 则是一对双峰。因为每个双峰出现在不同的化学位移处，不同的磁场将产生不同的核磁谱，如图 10.3 所示。非对映异位基团的共振的化学位移会有所不同，在更高磁场中谱图会发生变化（图 10.3）[2a]。不存在对称元素的任何化合物都会有同样的不等价现象（如 **10.3**），其中非对称因素将使原本等同的基团转化为非等同的基团。无论 M—P 键还是 C—C 键能否自由旋转，结构 **10.2** 和 **10.3** 的甲基都不等价。




**10.3**

### 10.2.3　化学位移

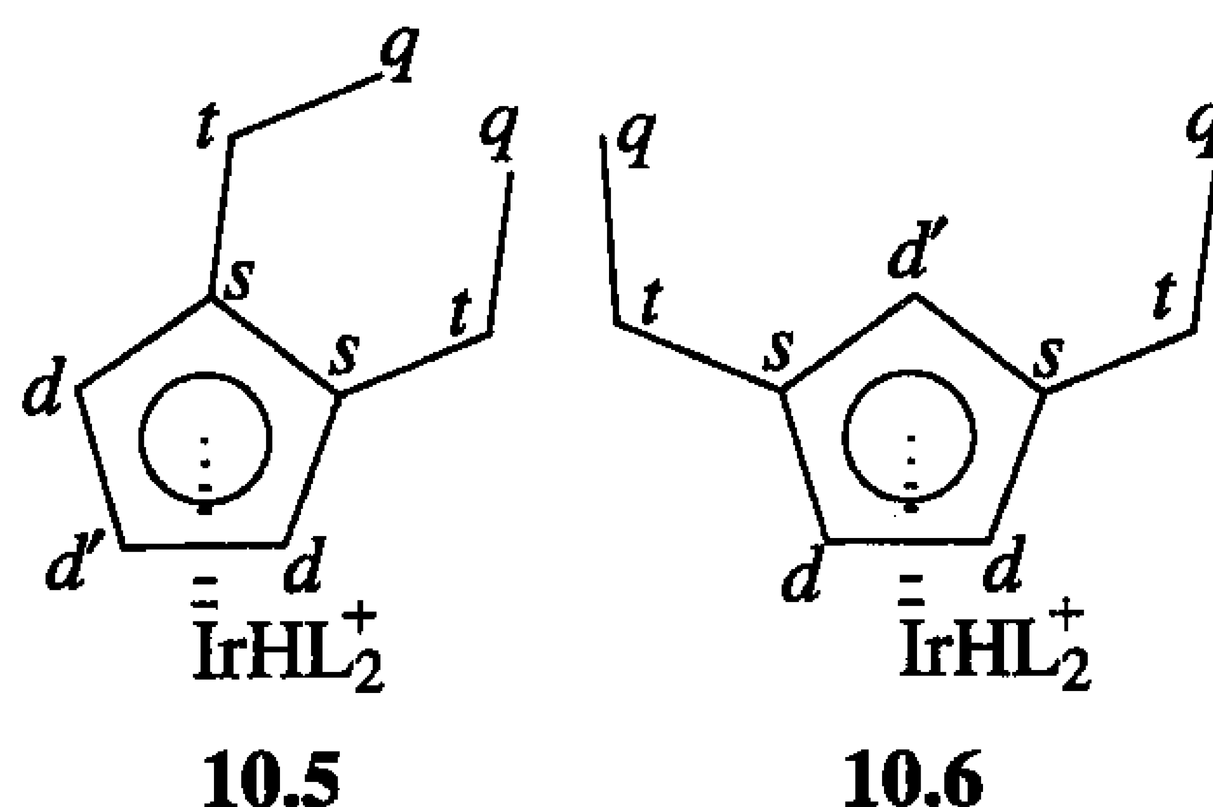
对于有机化合物，一定范围的化学位移值是某些基团的特征信号。但在金属有机化学中我们必须更加谨慎，因为它们的化学位移更加多变。例如，烯烃配合物中的乙烯基质子共振峰 $\delta$ 值为 2～5 ppm（游离的烯烃 $\delta$ 值为 5～7 ppm）。金属环丙烯（$X_2$）末端质子的化学位移处于高场区末端，与自由环丙烷的接近；而在相反的另一极端 L，它们则更接近游离烯烃，$\delta$ 值在 5 ppm 附近。氢化物的共振更为多变。在铱（Ⅲ）配合物，往往更加依赖于配体的反位效应，化学位移的范围能从具有高反位效应配体（如 H）的 $\delta$ 值 −10 ppm 变化到具有低反位效应配体（如 $H_2O$）的 $\delta$ 值 −40 ppm[4a]。虽然在很多情况下化学位移是有价值的，其可靠性已得到公认，但基于偶合常数值的结构分析要比根据化学位移值更可靠，如上述铱（Ⅲ）氢化物。一般来说，与金属配合的碳原子上的质子的配位位移为朝低场方向移动1～4 ppm，较远的质子的配位位移通常较小（<0.5 ppm）。

### 10.2.4　顺磁性化合物

顺磁性金属有机配合物可能导致核磁共振中较大的位移[2d]；如（$\eta^6$-$C_6H_6$）$_2$V（**10.4**）在 $\delta$ 290 ppm 处有核磁共振。因为铬-铬二聚体部分解离产生具有 17 电子的顺磁单体[CpCr(CO)$_3$]，在铬-铬键合的二聚体[CpCr(CO)$_3$]$_2$ 中有较宽的质子核磁共振谱[5]。更为常见的是，这些共振峰会变宽到不能被有效观察到。正如在 10.5 节中看到的，在反磁性分子中，其他进程也可以产生宽的共振峰。一个无特征峰的核磁共振谱并不意味着不是金属有机化合物。

## 10.3　$^{13}$C NMR 谱[2c]

虽然$^{13}$C($I=1/2$)自然丰度仅为1%，然而，对于大多数金属配合物，通常在合理的时间内可以得到良好的去质子偶合$^{13}$C核磁共振谱。一个非共振去偶合谱也是非常有用的；这里只介绍相距单键长的C、H间的偶合来揭示与每个碳原子相连的质子个数($CH_3$ 给出四重峰、$CH_2$ 给出三重峰等)。即使在氢核磁共振谱复杂到难以解析情况下，产生的图谱往往也能推断出配合物的结构来。从一个不可分离的混合物中得到的化合物 **10.5** 和 **10.6** 的结构就是通过这个方式推断出来的[6]。经过对三苯基膦共振峰进行解析，每个配合物在非共振去偶合谱图上显示出两个四重峰、两个三重峰、两个双峰和一个单峰。这些归属就排除了该配合物所有的其他可能结构。




**10.5**　　**10.6**

某些基团共振位置较特征，如烷基的$\delta$值为$-40\sim+20$ ppm，$\pi$键碳配体，如烯烃、环戊二烯和芳烃的$\delta$值为40～120 ppm，端位羰基为150～220 ppm，而桥式羰基为230～290 ppm，卡宾为200～400 ppm。碳原子核的弛豫(见10.7节)尤其是羰基碳可能是缓慢的，这使得除非加入如Cr(acac)$_3$的弛豫试剂到样品中，否则很难被观察到。由于碳谱的动态范围比氢谱大，一个配合物中不同碳原子的谱峰与相应的氢谱峰相比会分得更开。这意味着复杂分子碳谱更容易归属，因为峰的重叠现象较少出现。这样也可以进行慢互变异构转换研究(见10.5节)。偶合是通过分子的$\sigma$键进行传递，键的$s$成分越高，偶合越强。这就是为什么$^1J$(C,H)值取决于C—H键的杂化类型：$sp^3$，～125Hz；$sp^2$，～160Hz；$sp$，～250Hz。正如在氢化物的核磁共振氢谱中，例如，甲基碳对P的反式偶合(～100Hz)比顺式偶合高(～10Hz)。

不幸的是，碳谱的积分基本上是不可靠的，部分原因是由于其弛豫时间范围太宽。卡宾和其他缺乏质子取代碳的弛豫时间特别长。这意味着该类核很容易饱和，信号强度低；在这种情况下，同样可以添加顺磁性配合物Cr(acac)$_3$来解决这些碳的弛豫问题。

在多烯和多炔配合物中，直接与金属相连的碳更多的被屏蔽，可以观察到一个

向高场约 25 ppm 的配位位移(相对游离配体的位移)。如果金属有 1/2 自旋,也能发现与金属的偶合。这对确定配体与中心金属的配位情况非常有用。有时也可看到其他配体的偶合,但这并不可靠的。在 10.3 节非对映异位中讨论的非对映异位现象也适用于碳谱,在配合物 **10.1** 和 **10.2** 中 P—Me 碳的非对映异位效应体现了这一情况。

## 10.4 $^{31}$P NMR 谱

$^{31}$P 核磁共振谱[2c,7]在研究膦配合物非常有用。通常将所有配体的质子去偶合,以简化光谱。唯一例外的是确定 $H_nM(PR_3)_m$ 中的 $n$,这可以通过只对 $PR_3$ 的质子去偶合,而保留与金属连接的氢质子不去偶合而实现[4]。P 共振峰会以 $n+1$ 多重峰出现。由于不能得到 $MoH_6(PR_3)_3$ 的纯净物,只能以这种方式来进行鉴定[4b]。

不同类型 P 配体的共振通常出现在不同化学位移范围内,这样就可以可靠地区分有机膦和亚磷酸酯。游离和键合 P 配体也显示大的配位位移。更多的应用是螯合 P 中的螯合位移。如果 P 是四元环、五元环或六元环中的一部分,相对于一个 P 周围有相似 R 基团的非螯合配体,它将会有−50ppm、+35ppm 和−15ppm 的共振位移[8]。由于不同环中 P 的成键方式不同使得键角发生了改变,造成 P 的不同杂化状态,从而产生这一结果。该方法在确定一个化合物是环状金属膦化物还是单齿膦化物时非常有用,这两者除晶体学以外用其他方法是很难确定的。

**Wilkinson 加氢机理研究** Tolman 等[9]从图 10.4 中显示的$^{31}$P 核磁共振谱,推断出 Wilkinson 加氢反应机理(式 10.1 和 9.2 节)的最初情形。其中,图 10.4A 显示了 $RhCl(PPh_3)_3$ 自身去质子偶合$^{31}$P NMR。可以观察到两种类型的膦,其比例为 2∶1。配合物 **10.7** 中 $P_a$和 $P_b$两者均与铑($I=1/2$,100%丰度)有偶合作用。$P_a$与 $P_b$顺式偶合,$P_b$显示出与两个 $P_a$的顺式偶合。在加入氢气后(图 10.4B),起始原料的峰几乎消失,而被一个新的物种 **10.8** 取代。图谱显示该配合物中只有 $P_a$与铑的偶合,$P_b$是一个包峰。当冷却至−25℃(图 10.4B′)时,能还原预期的静态结构分子 **10.8** 的偶合模式。从 B 到 B′的变化,是由于 $P_b$在−30℃时解离速度慢的结果,两者在 30℃以下(见 10.5 节)时的核磁共振响应时间范围内仍然有可比性。在互变异构过程中当两个偶合核始终停留在同一个分子时,偶合峰继续保留在核磁谱中;但是当配体发生解离时,分子间发生交换,与该配体的偶合作用消失。在谱图 B 中完整保留了 $P_a$与铑的偶合作用,$P_b$则没有,所以 $P_b$发生解离(理由是在谱图 B 中 $P_a$的两组双峰源自分子的不同布居态,一个是铑的 $\alpha$ 自旋,另一个是 $\beta$ 自旋。当 $P_b$从一个分子移动到另一个分子时,它显示相同的 $\alpha$ 和 $\beta$ 铑自旋,所以最终化学位移是平均化的结果)。游离 $PPh_3$ 的量很少,箭头表示游离 $PPh_3$ 峰

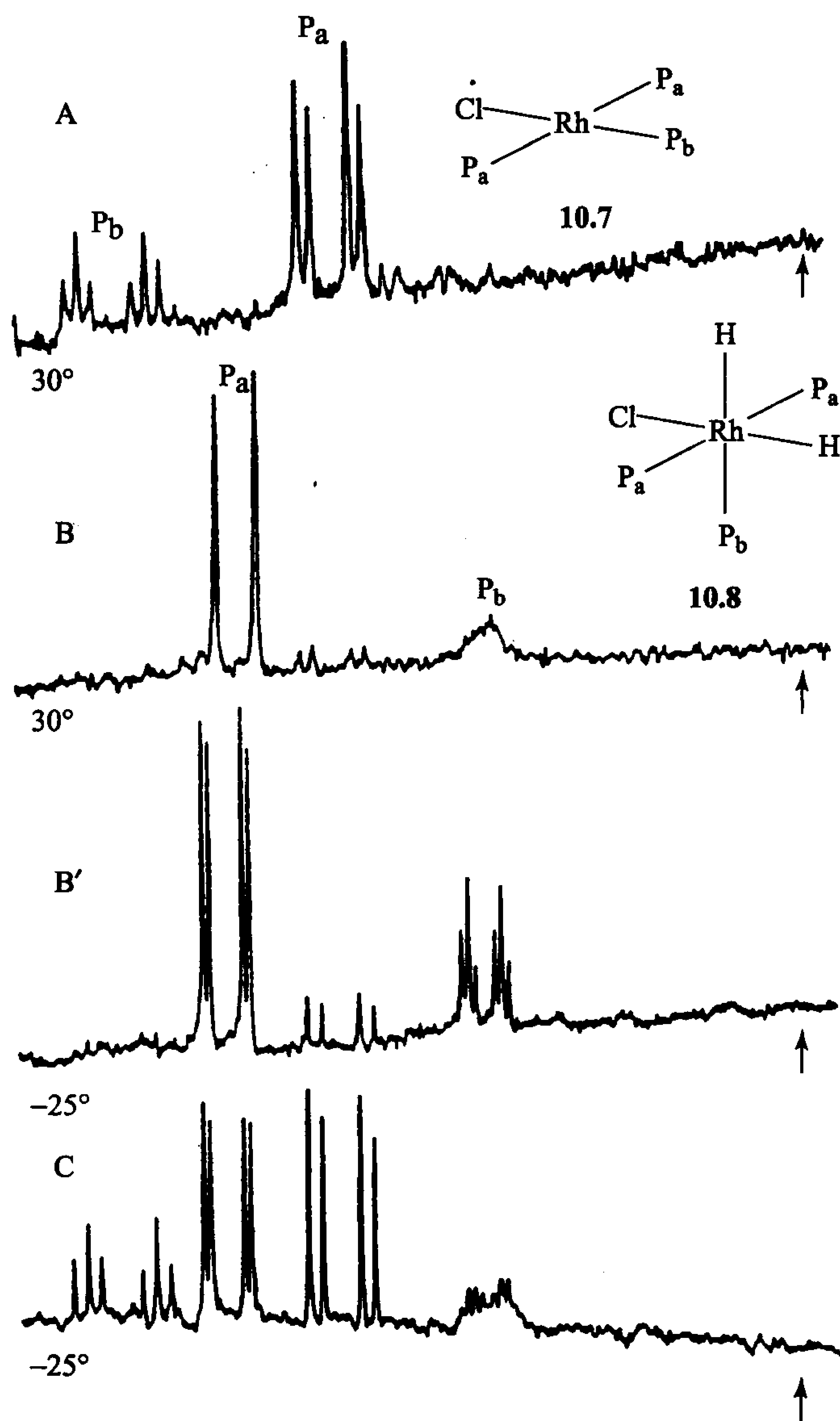
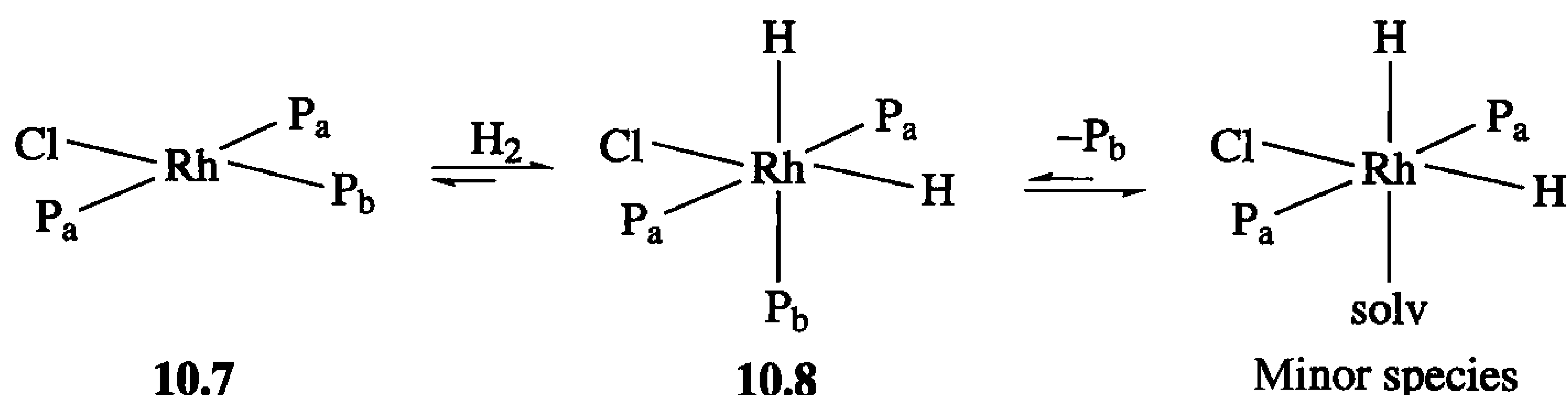



图 10.4　$RhCl(PPh_3)_3$ 的质子-去耦$^{31}P$ NMR。(A)$CH_2Cl_2$;(B)30℃下通氢气后;(B′)通氢气并冷却到−25℃;(C)溶液 B 中通入氮气。配合物中显示不同的 P 核,以及与 Rh(大的)和与其他膦的偶合(小的)。谱图 B 中两个 P 共振与 Rh 及另一个 P 偶合的消失表明配体正在解离。最强的峰归于 $P_a$。游离 $PPh_3$(窄的)的峰消失(图片经许可复制自参考文献[9])

出现的位置。通入氮气部分逆转了这一反应,得到 **10.7** 和 **10.8** 的混合物(图 10.4C)。

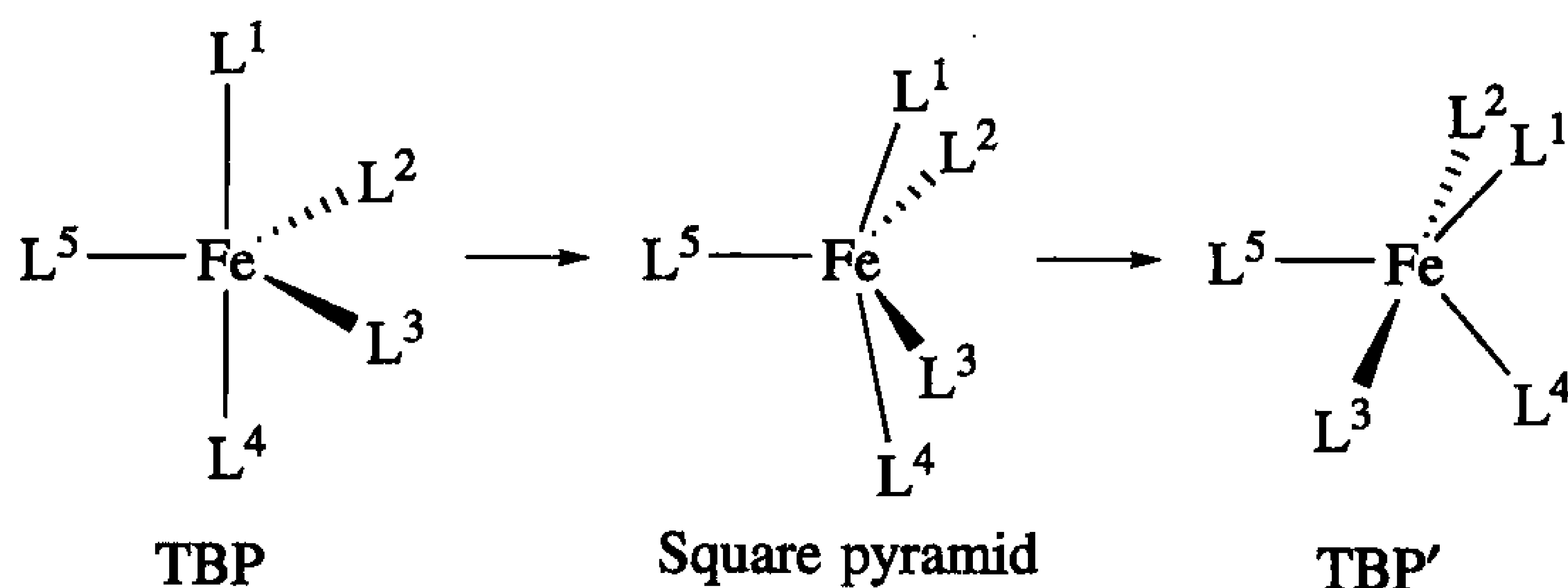



(10.1)

有时甚至可以获得一些普通过渡金属核的核磁共振谱[2e]，但这不是一种常规方法。

## 10.5　动态核磁共振

许多有机金属体产生的核磁共振峰比预期的静态结构的核磁共振峰更少。这通常是因为分子是非刚性的[10]，并且相关核的交换速度比核磁共振响应时间($10^{-1}$～$10^{-6}$ s)还短[2a]。例如，在 25 ℃，$Fe(CO)_5$ 只有一个碳共振峰，但其红外光谱(一个具有更短响应时间的技术：～$10^{-12}$ s)显示它是有两种类型的羰基的三角双锥(TBP)结构。原因是轴向和赤道的羰基之间能按 Berry 所提出的假旋转机理(式 10.2)发生交换。四方锥过渡态中配体 1～4 变为等价的，而 TBP 结构中轴向的 1 和 4 羰基转变成了 TBP′结构中赤道位羰基。




(10.2)

### 10.5.1　流变速率

有时交换的速度与核磁共振的响应时间相当。在这种情况下，我们通常通过冷却样品来降低交换速度，直到我们能看到静态结构分子的图谱，这就是所谓的低温限。此外，如果我们把样品升温，交换速率增加到一定程度后就能观察到完全平均化的图谱(高温限)。在这两种极端情况之间，通常看到宽的共振峰。例如，当同一分子上的 A 和 B 两位点等同布居的条件下，加热时我们看到如图 10.5 所示的结果。随着温度的升高这两个尖峰变宽。如果我们以赫兹为单位测量初始宽峰的

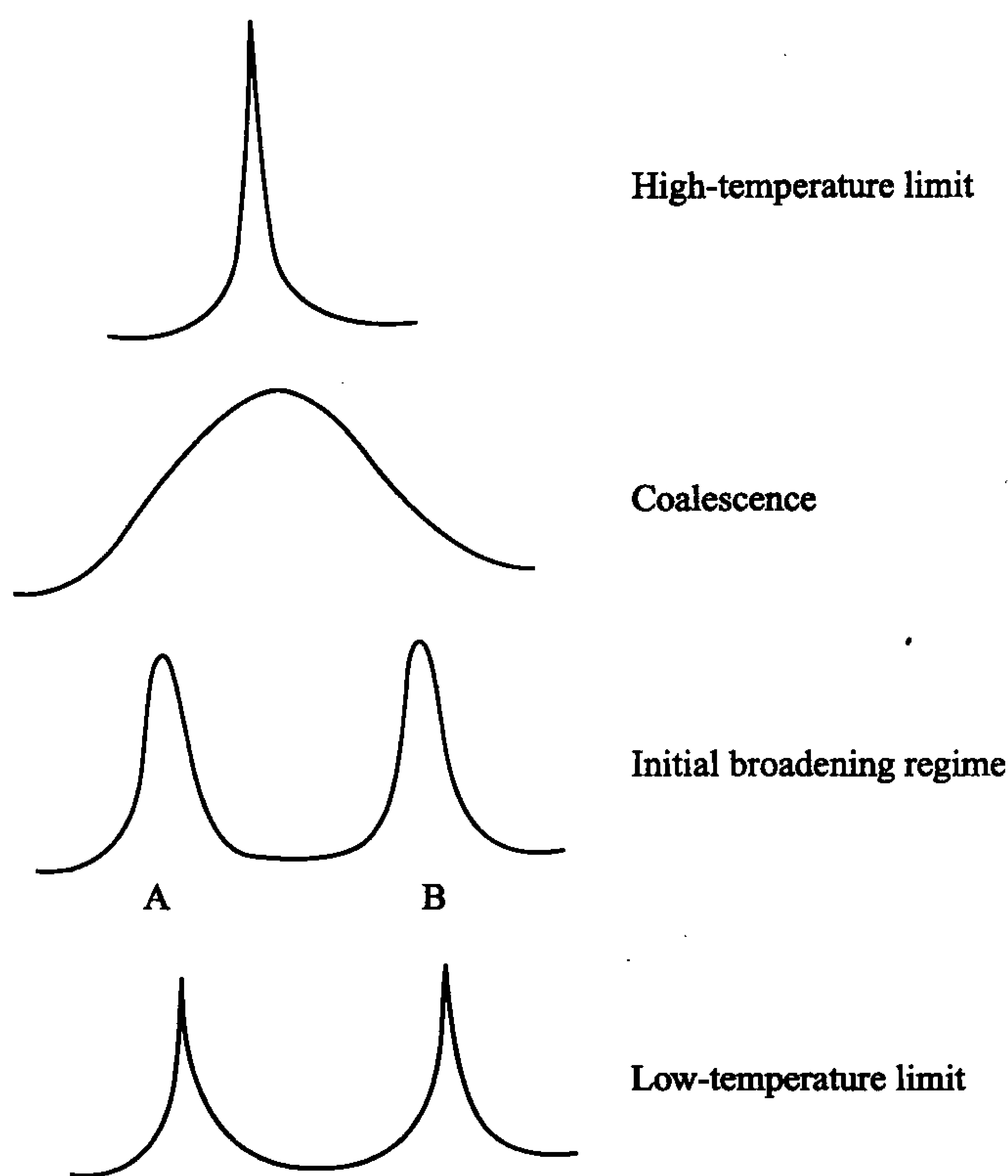



图 10.5 质子 $H_A$和 $H_B$的交换速度与 NMR 的响应时间范围相当时，升温过程中一个两位点分子系统的$^1$H NMR 变化情况

半高宽，再减去扩大之前确定的自然峰半高宽，就得到 $W_{1/2}$，利用式 10.3 就可以计算核在交换过程中离开结合位点的速率。

$$\text{Rate}=\pi(W_{1/2}) \tag{10.3}$$

继续升温时，峰进一步变宽直到两个峰合并。达到这一情况所需要的交换速率取决于最初两个峰之间的距离；可由式 10.4 计算得到，$\Delta\nu$ 表示静态结构的两个共振峰之间的距离。

$$\text{Rate}=\frac{\pi\Delta\nu}{\sqrt{2}} \tag{10.4}$$

进一步升温，单峰越来越窄，最终再次变成一个尖峰，这时的交换速率可根据式 10.5 计算。

$$\text{Rate}\approx\frac{\pi(\Delta\nu)^2}{2(W_{1/2})} \tag{10.5}$$

在这种情况下，交换速率比核磁共振响应时间快得多，观察到的只是一个平均共振结果。注意式 10.4 和式 10.5 中含$\Delta\nu$，用赫兹为单位的两个共振峰之间的距

离。在不同的磁场中$\Delta\nu$是不同的(两个相距1 ppm的共振峰在250 MHz的光谱仪中相距为250 MHz,但在500 MHz中观测是相距500 Hz),因此合一化温度和高温极限是与磁场强度相关的。在降低温度时,按同样的变化发生逆转,这一过程称为回转。高温极限时的平均共振的位置仅是在低温限共振位置的加权平均数。例如,当在$\delta_1$处有$n_1$个共振核,在$\delta_2$处有$n_2$个,在高温限时,共振的位置将是加权平均$\delta_{av}$:

$$\delta_{av} \approx \frac{n_1\delta_1 + n_2\delta_2}{n_1 + n_2} \tag{10.6}$$

动态核磁共振是获取以适当速率进行交换的动力学信息强有力的方法,特别是交换能垒为14~18 kcal/mol时[11]。

### 10.5.2　流变机理

正如7-配位、8-配位和9-配位的配合物一样,五配位的三角双锥(TBP)配合物的流变性或立体化学非刚性很常见;但对于4-配位化合物和6-配位化合物,则往往表现为几何刚性的。第二类流变的发生与配位数无关[12]。一个例子是$CpFe(CO)_2(\eta^1\text{-}C_5H_5)$(图10.6),在室温下仅显示两组质子共振峰,一个为$\eta^5\text{-}C_5H_5$,另一个为$\eta^1\text{-}C_5H_5$。原因是铁原子在$\eta^1\text{-}C_5H_5$环上的迁移速率很快导致$\eta^1\text{-}C_5H_5$环所有质子得到平均共振。持续降低温度时,可以区分出静态$\eta^1\text{-}C_5H_5$基团中三种不同类型质子的独立共振峰。当从低温极限升温时,如果流变涉及1,2-迁移而不是1,3-迁移,$\eta^1\text{-}C_5H_5$基团不同质子的共振峰将有不同程度的初始变宽峰。这是因为两个$H_C$相邻近,所以1,2-迁移(这与1,5-迁移不能区分)将意味着在1,2-迁移之后仍将有一个$H_C$停留在$H_C$位点。此外,1,2-迁移后所有的$H_B$将变成非$H_B$位。因此,Hc峰的交换速率将是$H_B$的一半,Hc的共振峰的初始变宽程度较小。相反,$H_B$之间相隔三个碳原子,1,3-迁移会使$H_B$共振峰的初宽峰变窄。实验发现这个过程是按1,2-迁移机理进行的[13a]。需要注意的是我们需要正确归属图谱才能获得正确的机理,这往往是最困难的一步。

对于茂配体,不可能区分Woodward-Hoffmann允许的1,5-迁移和最小移动的1,2-迁移,因为它们最终都给出同样的观测结果。在$\eta^1\text{-}C_7H_7$体系中,这两种情况是可以区分的,Woodward-Hoffmann允许的是1,4-迁移而最小的移动是1,2-迁移。Heinekey和Graham的研究表明,$(\eta^1\text{-}C_7H_7)Re(CO)_5$按照最小迁移而$\eta^1\text{-}C_7H_7SeMe_3$则遵循Woodward-Hoffmann路径[13b]迁移。

另一个重要流变发生在羰基化合物中的桥端基交换。经典例子是$[CpFe(CO)_2]_2$,在低于$-50$ ℃的条件下,Cp在顺式和反式羰基桥联异构体中显示不同的共振峰,但在室温下只显示一个峰,表明发生了快速的交换[14]。

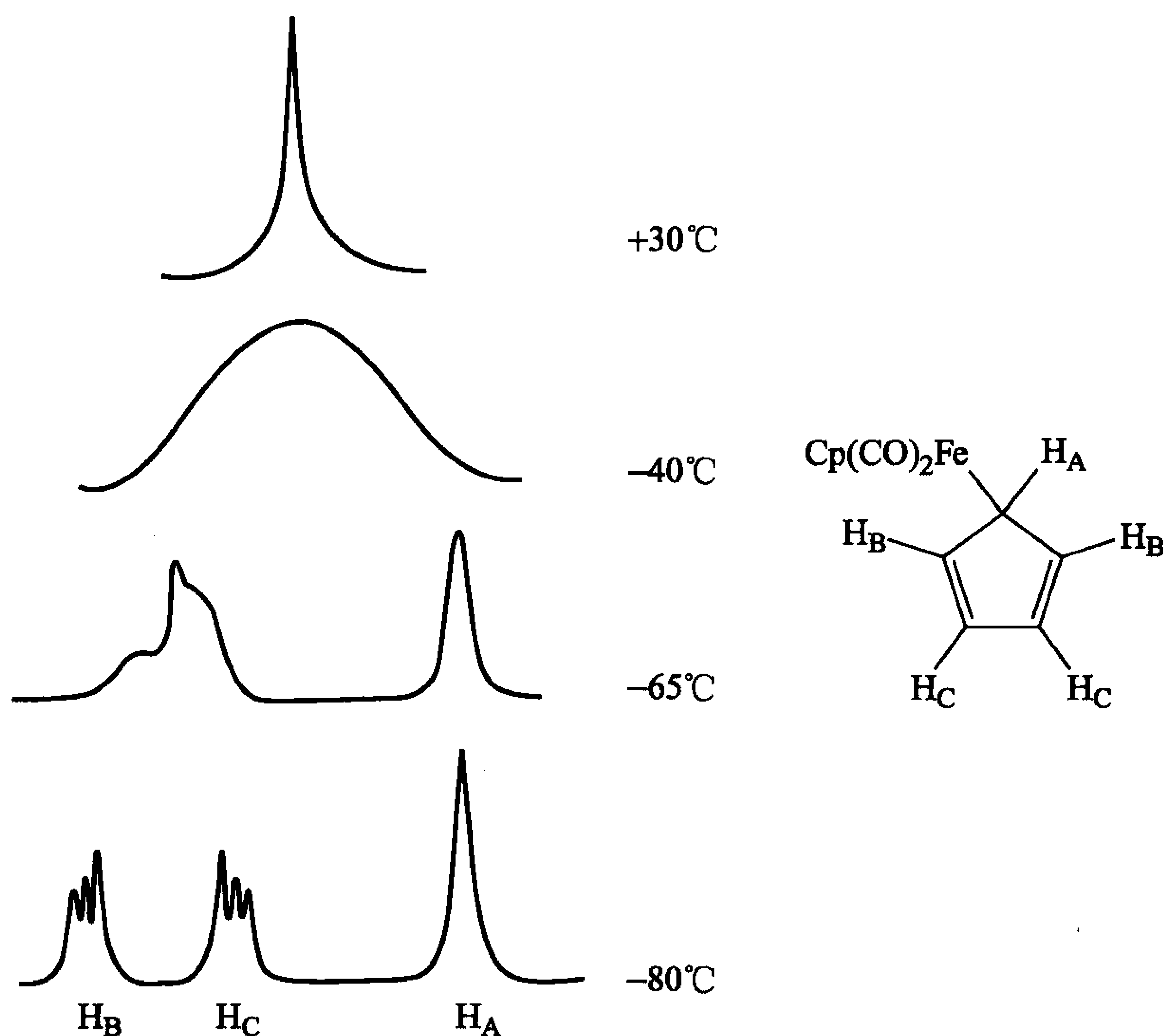
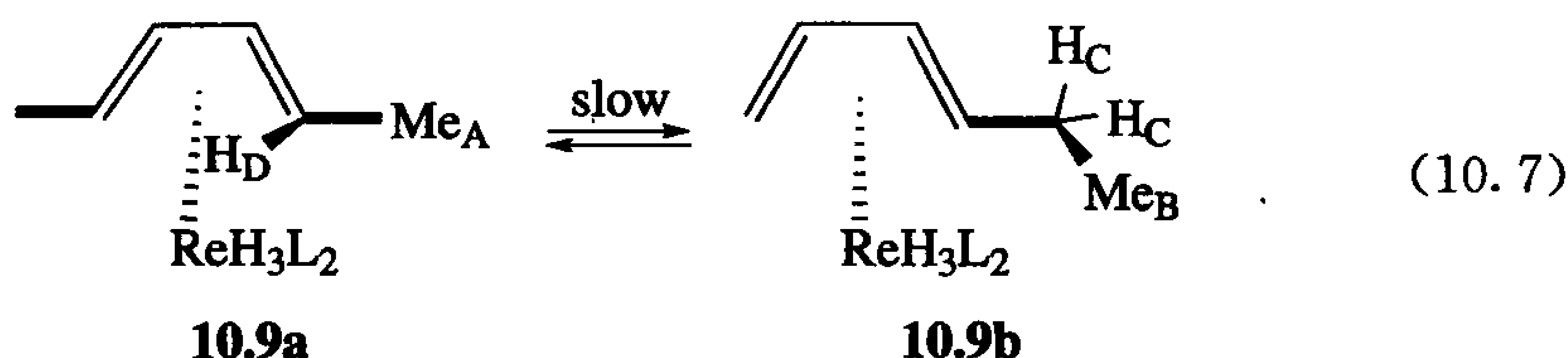



图 10.6　显示 $H_B$共振的快速衰变和表明 1,2-迁移而不是 1,3-迁移的 $CpFe(CO)_2(\eta^1\text{-}C_2H_5)$变构过程。为了简单化，仅显示 $\eta^1$-Cp 的共振

## 10.6　自旋饱和转移

有时一个分子从化学的角度看流变交换过程是存在的，但是其核磁共振任何温度下都显示低温极限(静态)图谱。因此，在核磁共振响应时间范围，其交换是缓慢的。在式 10.7 中，因为交换速率太慢，以致流变过程对核磁共振谱线不产生任何影响。在这种情况下，可以使用自旋饱和转移技术来研究[15]。即以某一共振频率的电磁波照射两个物种之一的共振峰，来观察对其他共振峰的影响。如果照射 **10.9a** 中的 $Me_A$质子，我们看到 **10.9b** 中的 $Me_B$的共振强度减弱。这表明，在变构过程中 **10.9a** 中的 $Me_A$质子变成 **10.9b** 中的 $Me_B$；同样，在 $H_C$ 的共振频率照射时也会影响 $H_D$的强度。这样，我们可以获得有关变构过程机理的信息。




(10.7)

当照射 $Me_A$质子时,$\alpha$ 自旋(低能量)和 $\beta$ 自旋(高能量)自旋数相同。如果由于交换 $Me_A$成为了 $Me_B$质子,那么新变成的 $Me_B$质子在 $\alpha$ 自旋和 $\beta$ 自旋能态也有相等的自旋数。由于 $\alpha$ 和 $\beta$ 自旋布居不同时才能获得共振谱,新出现的 $Me_B$质子对共振强度的贡献不大。这些新的 $Me_B$质子通过弛豫开始失去初始人为平均化的 $\alpha$-自旋布居和 $\beta$-自旋布居。新得到的平均自旋态分布的质子将以 $1/T_1$(B)的速率弛豫回平衡态的数目,此处 $T_1$(B)是自旋晶格弛豫时间或 $Me_B$位点的 $T_1$。通常这一时间在几秒钟的数量级,必须单独测量。要测得自旋饱和转移效应,交换速率要比 $T_1$快 10 倍以上,或大于 0.1 $s^{-1}$。这意味着要获得有用的信息,交换过程必须得在 0.1～1 $s^{-1}$的速率范围内进行。如果交换速率比这个速度更快,线宽度测量通常会给出更好的速率数据。如果 B 质子的初始共振强度为 $I_0$,弛豫时间为 $T_1$(B),照射 A 质子共振时 B 质子的最后共振强度为 $I_f$,那么交换速率 $k$ 可由式 10.8 给出。

$$\frac{I_0}{I_f}=\frac{\{T_1(B)\}^{-1}}{k+\{T_1(B)\}^{-1}} \tag{10.8}$$

该方法最有用之处不在于速率的数据,而是告诉我们哪些质子间进行交换,使得我们能够解决一些棘手的机理问题。某些情况下核磁 Overhauser 效应(the nuclear Overhauser effect, NOE)(10.7 节)能影响实验结果,因而必须加以考虑[15]。

## 10.7　$T_1$和 NOE

现在我们了解一下如何确定任何信号的 $T_1$,这是在自旋饱和转换实验中必须做的。如果我们想象磁场中样品,其中 $z$ 方向为磁场方向,然后原子核将与磁场方向相同或相反方向排列。在这两种状态之间的能差很小,所以更稳定的 $\alpha$ 自旋态核数目的过剩微乎其微。这种过剩可以认为指向 $+z$ 方向(图 10.7)的样品的净磁化。用无线电射频脉冲辐照样品使得其 $z$ 轴方向磁矢量旋转到 $xy$ 平面,该磁矢量可以通过灵敏的检测器检测到。强度恰到好处的脉冲能正好使磁矢量进转向 $xy$ 平面的脉冲被称为"90°脉冲",因为它使矢量旋转 90°。我们之所以仅能够测量 $xy$ 平面,是因为此时磁矢量以拉莫尔频率绕 $z$ 轴旋转;这种运动的磁场在设备的接收线圈中会产生一个信号。这就是传统的傅里叶变换(FT)核磁共振实验。

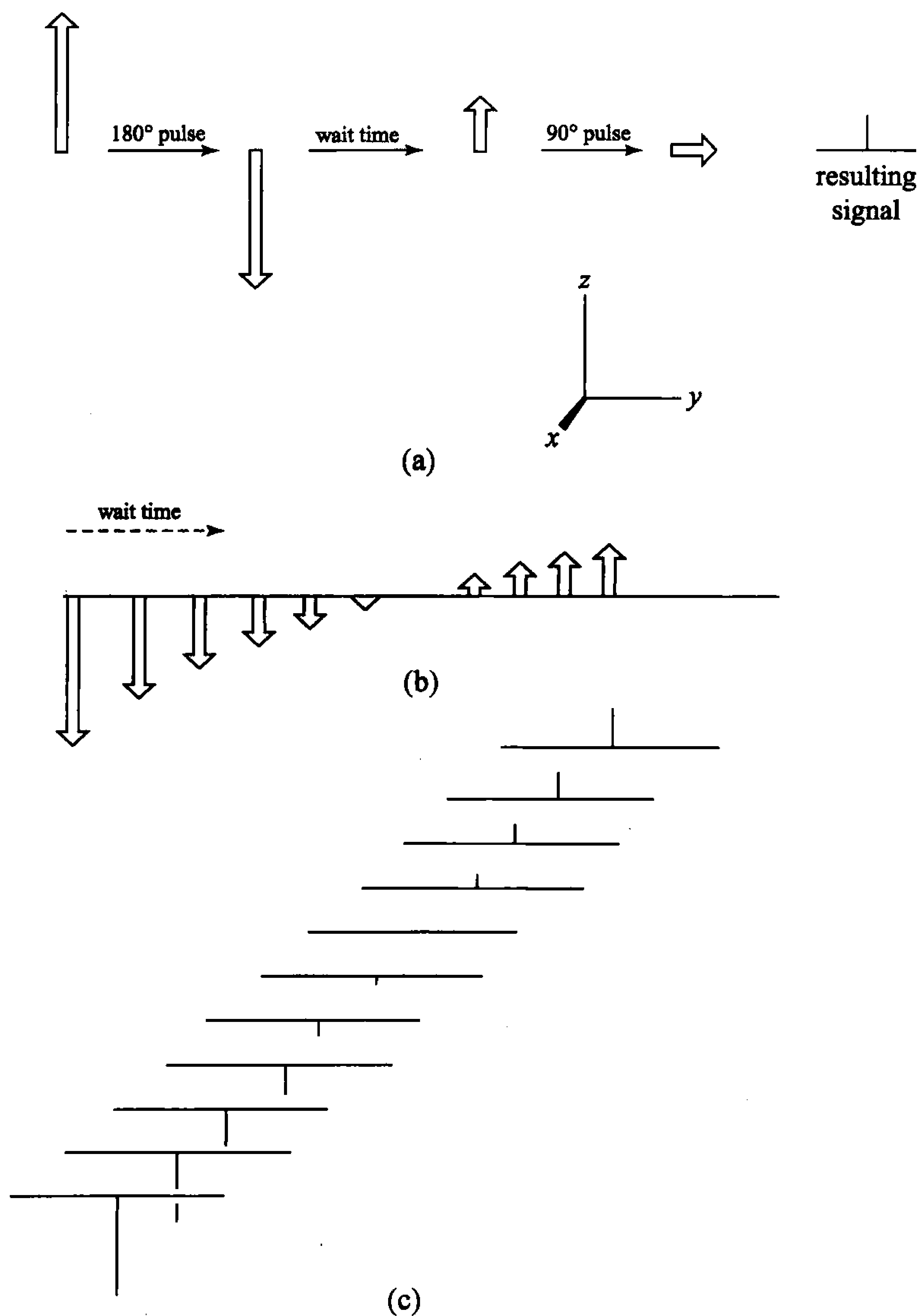


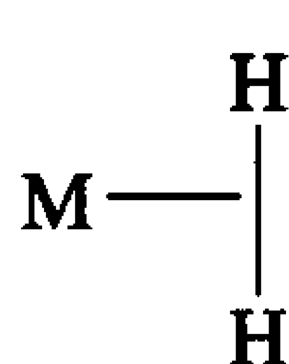

图 10.7　确定 $T_1$转换的方法。(a)一个 180°的脉冲改变自旋。等待过程中的部分恢复和对样品进行 90°脉冲;(b)叠式谱图;(c)表明等待时间的变化能是我们去追踪恢复过程的时间段

测量 $T_1$ 的方法之一是应用一个脉冲精确地使核自旋反转。这就需要一个 180°的脉冲,它是 90°脉冲强度的 2 倍,这一脉冲使磁矢量从 $+z$ 旋转到 $-z$ 方向。原有少量的 $\alpha$ 自旋过剩是因为它在磁场有轻微的较稳定的能态。180°脉冲给我们一个少量的 $\beta$ 自旋过剩。我们等待由新的有利于 $\beta$ 自旋的非平衡分布回到原来有利于 $\alpha$ 自旋分布的弛豫。在单独的实验中,我们可每间隔 0.1 s 测定一下其自旋

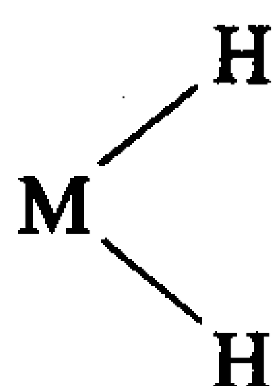
状态,看看它们在恢复到原来状态过程中所处的位置。测定只需要另外一个 90°脉冲,使自旋回到要进行测量的 $xy$ 平面上。这样我们就获得图 10.7 所示的结果。在短时间内的负峰是由当时的反转自旋布居引起的;在足够长的时间之后,共振峰都是正值,正常的自旋布居得到恢复。弛豫通常是以速率常数为 $1/T_1$ 进行的一级过程。

### 10.7.1　$T_1$和氢分子的配合物

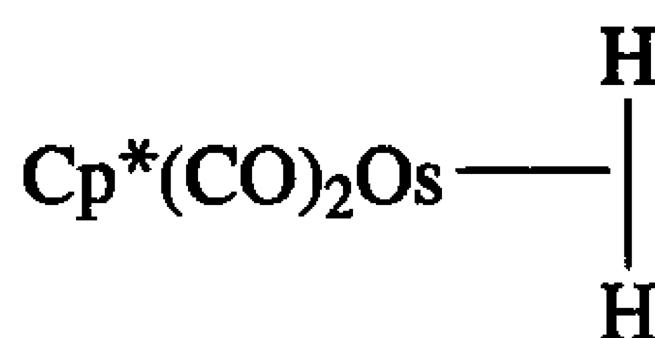
测量 $T_1$ 的应用之一是可以用来鉴别氢分子配合物(**10.10**)和经典二氢化物(**10.11**)。原因是两个质子非常接近,可通过极化机理非常有效地进行弛豫交换。极化偶合比往常我们在正常的核磁共振谱分裂见到的 $J$ 偶合要大几个数量级。我们之所以在正常的光谱里看不到偶极分裂是由于分子在溶液中翻滚使得他们平均为零。虽然我们无法看到极化偶合的直接影响,但它是大多数情况下自旋弛豫的主要机理。它的产生是由于溶液中分子的随机翻滚使一个核,如 $H_A$,由于附近核如 $H_B$的磁场所经历的随机波动。如果波动恰巧以 Larmor 频率发生,那么 $H_A$ 可发生自旋翻转,且 $\alpha$ 和 $\beta$ 自旋会最终达到一个热力学平衡,或以这种方式弛豫。弛豫很重要,因为看到一个核磁共振信号,需要 $\alpha$ 和 $\beta$ 自旋布居有差异。当图 10.7 中的自旋布居相同时,则没有任何信号。观测信号将能量泵到自旋中使其自旋布居趋于等同,弛豫又将能量从自旋中释放出来趋向于重新建立有布居差异的平衡。仔细分析这些数据能确定 H—H 键长,从而分辨出 **10.11** 和 **10.10**[16a]。有时,对 $[Cp^*Os(CO)_2(H—H)]^+$(**10.12**)这种氢基配合物,大的而且高温度依赖的偶合常数被视为其量子交换偶合的结果,其 $J(H,H')$ 范围介于 133Hz(141K)和 176Hz(198K)之间[16b]。




**10.10**




**10.11**




**10.12**

### 10.7.2　仲氢诱导核极化(PHIP)

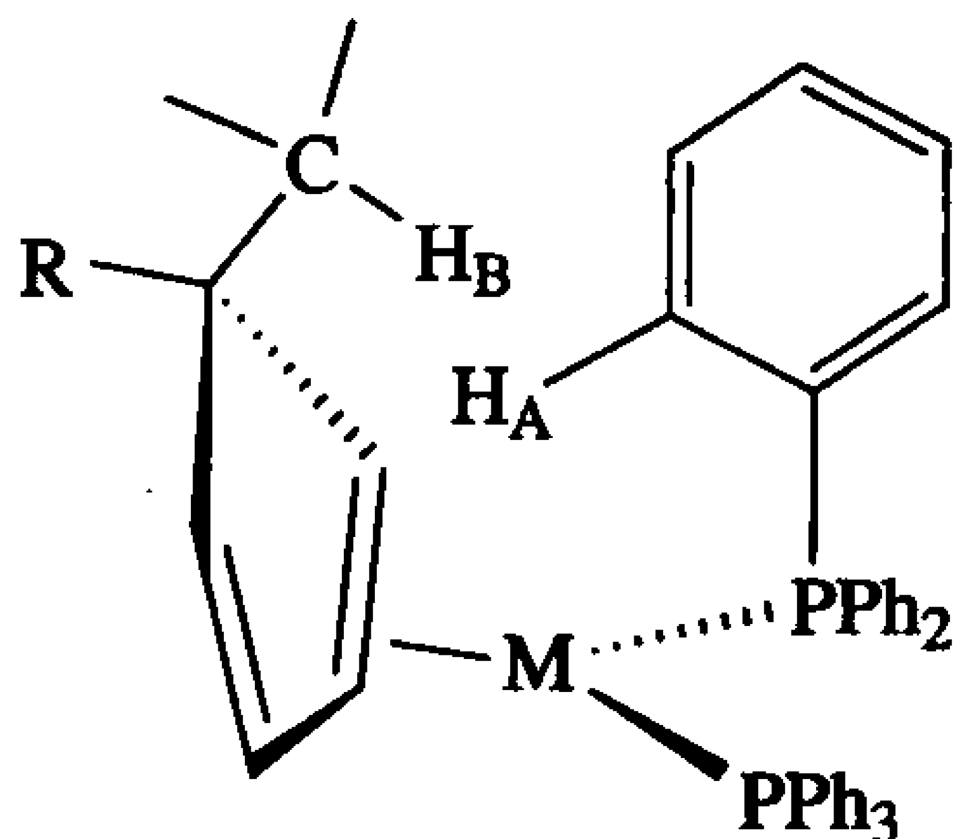
一个相关的现象是仲氢诱导核极化或 PHIP[17]在有合适催化剂的情况下冷却氢气样品,$H_2$ 以两个核自旋平行的仲氢 $p$-$H_2$ 形式富集。如果在仲氢 $p$-$H_2$ 氛围的核磁管中进行加氢反应,两个氢原子可被同时转移到底物上。在产品中它们的自旋最初保持一致,但其会以 $1/T_1$ 速率衰变。如果衰减不是太快,这会导致在产品中极端的非热力学自旋分布,从而导致了共振大幅度增强。金属二氢化物与氢气的平衡过程,通常用核磁共振是检测不到的,但用仲氢诱导极化则可以观

察到[17]。

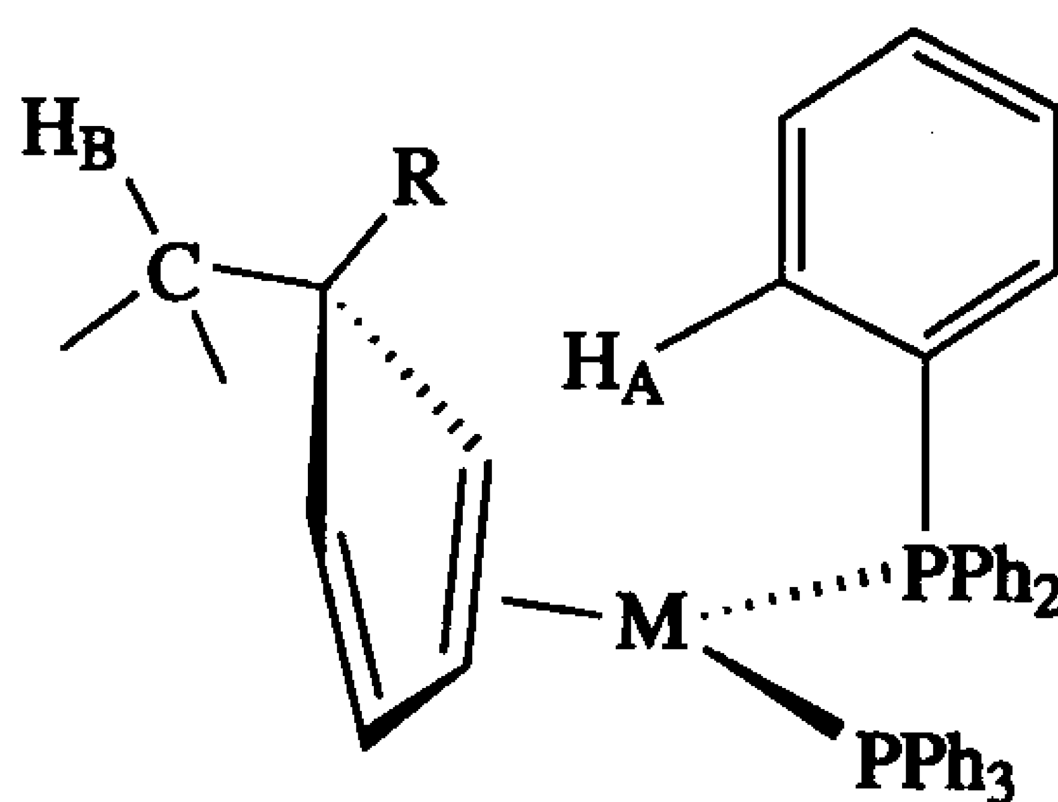
### 10.7.3 NOE

一种用于确定分子在溶液中构象的有效方法是 NOE 谱。在分子中任何两个核均能观察到此现象，如 $H_A$和 $H_B$，通过偶极机理互相弛豫。这种弛豫的两个核的有效核间距应小于 3 Å。距离是唯一的判断标准；两个原子核之间并非必须成键。

这项实验是在辐照 $H_A$的情况下观察 $H_B$。NOE 可以导致 $H_B$共振强度达到50%的增长，但通常情况下为 5%～10%。一个典型的应用是，NOE 只在一个异构体中观察到，而在另一个异构体中观察不到。例如，**10.13** 中的 $H_A$和 $H_B$有 NOE，而 **10.14** 中则没有。这样就可以对其结构做出如图所示的归属。这一归属后来被晶体结构分析所证实(其中 R 为 $C_2H_5$)[6]。




**10.13**




**10.14**

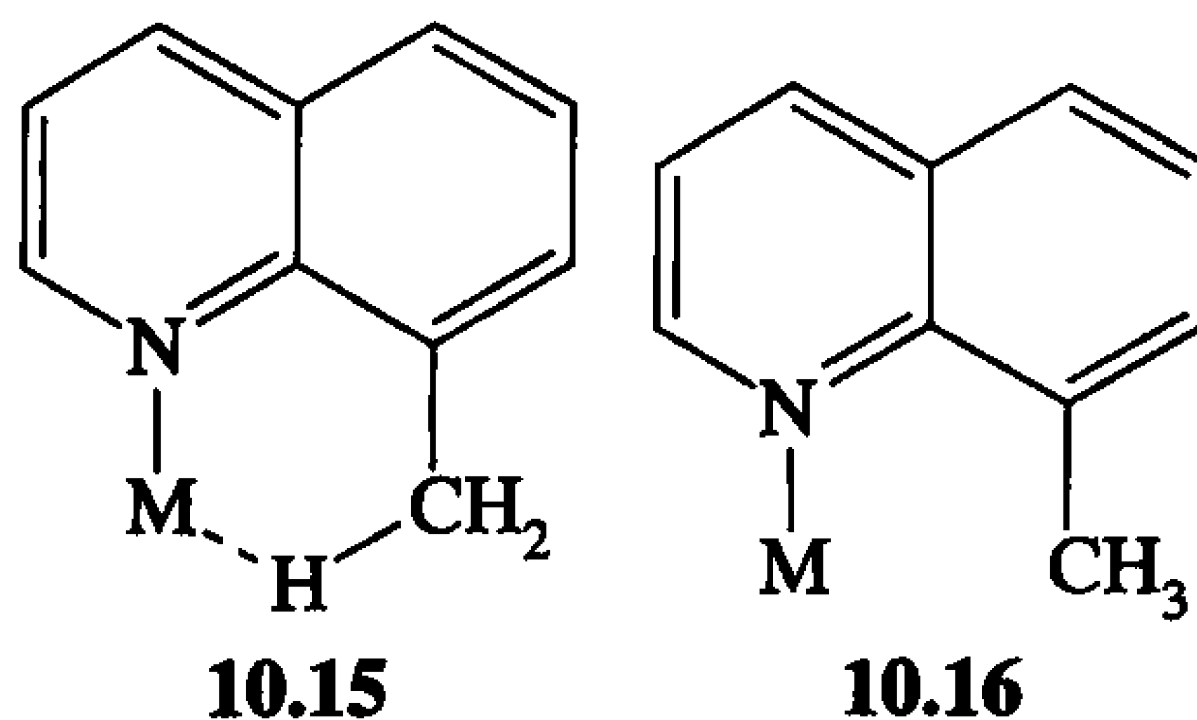
通过照射 $H_A$，我们可以使得此原子核的 $\alpha$ 和 $\beta$ 自旋数相等。偶极-偶极弛豫会将一些增加的 $H_A$的 $\beta$ 高能级自旋布居转移到 $H_B$的 $\alpha$ 低自旋布居，导致 $H_B$共振强度的增加。强度的增加可以通过式 10.9 中的 NOE 因子 $\eta$ 来测量，式中 $I_0$和 $I_f$分别是初始的共振强度和因 NOE 而增加的共振强度。

$$\eta = \frac{I_f - I_0}{I_0} \tag{10.9}$$

## 10.8 同位素共振微扰

同位素共振微扰(IPR)技术[18]最初由 Saunders 提出，并被 Shapley 首次应用于金属有机化学研究中。IPR 对于在所有温度下都受快速交换限制的流变体系很有用。我们可以想象这样一种情况，在无法获得低温限下的图谱的任何信息。例如，假设我们想知道 8-甲基喹啉上甲基是抓氢的(**10.15**)或非抓氢的(**10.16**)。利用常规的$^1$H NMR 判断不了，因为两者都是单峰。这是因为抓氢甲基高度流变，

以至于末端和桥联氢甚至在－100℃还可以快速交换。




同位素共振微扰实验还包含有测定甲基被氘部分取代的同位素异构体混合物的氢谱(图 10.8)。我们看到的是每个同位素异构体各自的共振,而不是单一的共振。在 $d_0$ 同位素异构体(不含氘原子的同位素异构体)中,观测到的化学位移 $\delta_0$ 是桥联和末端质子的平均化学位移。因为末端有两个质子,所以任何给定的质子在末端所停留的时间是桥联时的两倍。

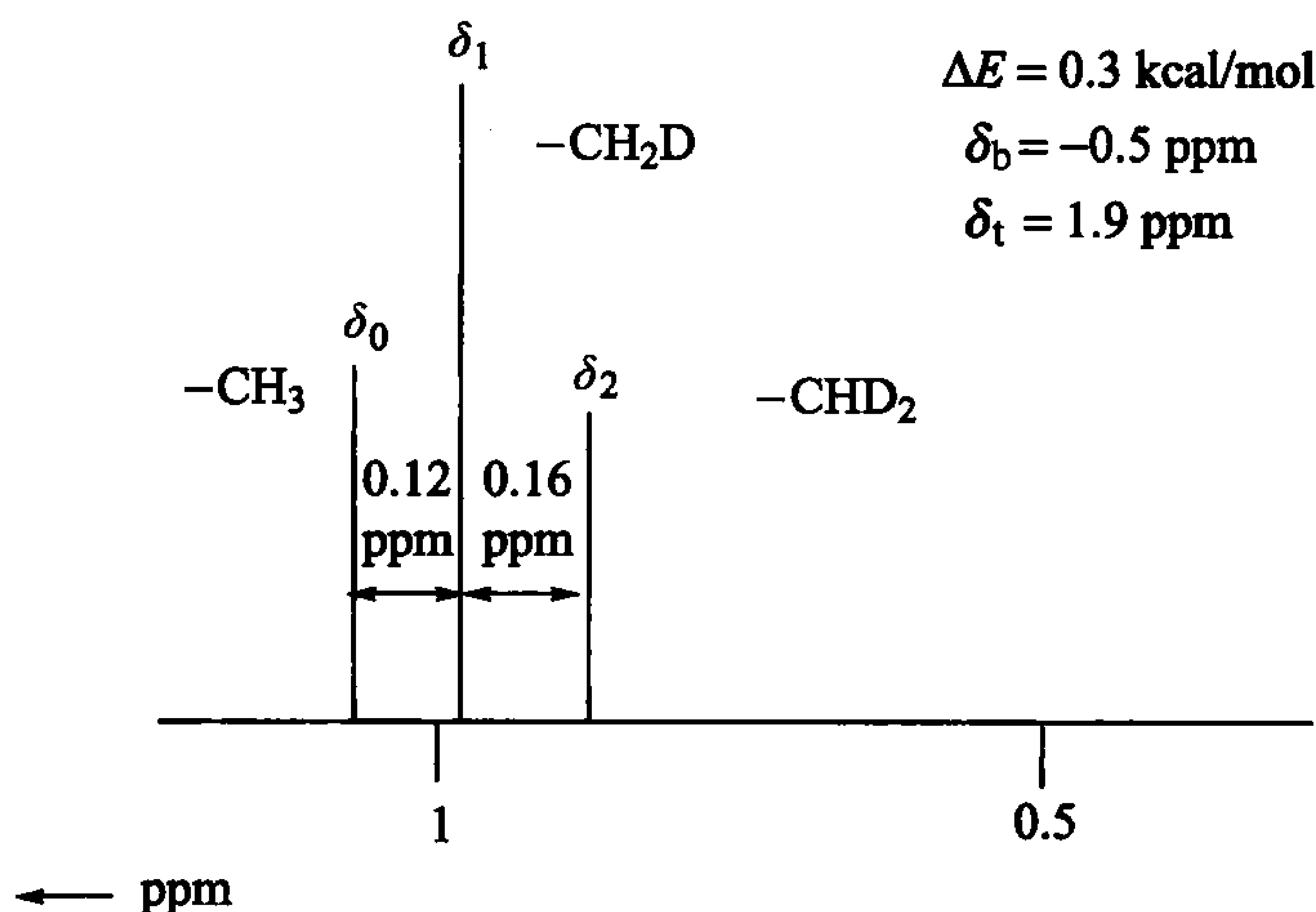



图 10.8　**10.15 的同位素共振微扰实验谱图**

在 $d_1$ 同位素异构体,H 比同位素优先占据桥联位置。原因是 H 的零点能比 D 的更大,桥联氘 $D_b$ 和端位氘 $D_t$ 结构间的稳定性差异取决于 C—(H,D)键的强度。端位 C—$(H,D)_t$ 键比较弱的桥联 C—$(H,D)_b$ 键的 H/D 零点能差要大,因此氢原子处于 C—$H_b$ 位置中有能量优势。这种分子布局改变表现为 $^1H$ 核磁共振中甲基化学位移的改变;$\delta_1$($d_1$ 化合物的化学位移)是一个平均值,我们可以通过图 10.9b 所示的平衡计算得到。首先我们计算出平均位移,每一种形式的化学位移都能在没有同位素共振微扰的情况下观察到。例如,**10.17** 有一个端位 H 和一个桥联 H,因而其平均位移为$(\delta_t+\delta_b)/2$。我们接着将 Boltzmann 分布权重 $A$ 应用到其更稳定的形式 **10.18** 中,其 D 处于桥联位置。此处,$A$ 等于 $\exp(-\Delta E/RT)$,因此

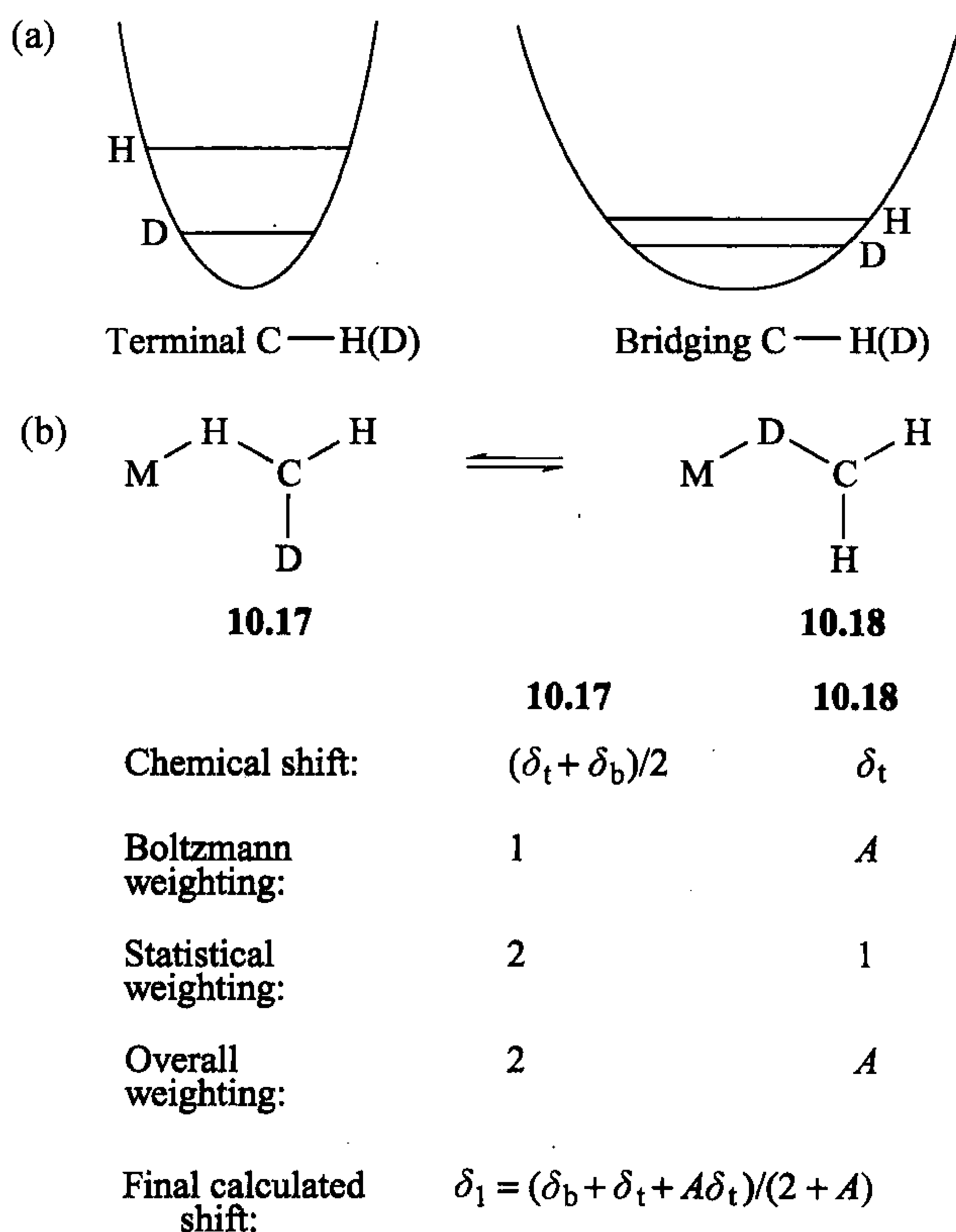



图 10.9　同位素共振微扰示意图。C—H 与 C—D 之间零点能的不同使 H 更趋于桥位置。$A$ 是 Boltzmann 因子，exp($-\Delta E/RT$)。(a)相对于弱桥 C—H(D)键(右边)，强端基 C—H(D)键(左边)的零点能是大的；(b) **10.17** 和 **10.18** 的位移和相应权重的计算

它总是小于 1，其中$\Delta E$ 是桥联 D 的能量差(通常为 150 cal/mol，准确的值还需从数据中获得)，$T$ 为热力学温度。最后，我们需要为 **10.17** 统计权重，因为有两种 D 端位的方式。式 10.11 给出了合适的平均值。取 $A=1$ 就可以检查计算公式有无错误，这时同位素的共振微扰变为零，即 $\delta_0=\delta_1=\delta_2$。

测量所涉及化学位移的最好方法是将所有的同位素异构体都置于同一个核磁管里。测量不同温度下的位移，以确定它们是按照式 10.10～式 10.12 发生变化。同位素共振微扰实验可以告诉我们的唯一事实是静态结构是不对称的。不过其结果可以让我们计算出 $\delta_b$、$\delta_t$ 和$\Delta E$，而且这些值有助于我们弄清楚静态结构是怎样的。同位素共振微扰已被应用到许多其他涉及氢位置的确定有难度的结构问题研究中[19]。

$$\delta_0=\frac{2\delta_t+\delta_b}{3} \tag{10.10}$$

$$\delta_1 = \frac{\delta_b + \delta_t + A\delta_t}{2 + A} \quad (10.11)$$

$$\delta_2 = \frac{\delta_b + 2A\delta_t}{2A + 1} \quad (10.12)$$

## 10.9 红外光谱[20]

红外光谱谱带[1b, 20a]对应于分子的振动模式。光谱带的位置 $\nu$ 取决于键的强度以及体系的折合质量$m_r$，其中键的强度可以用力学常数$k$来测量(式 10.13)。式 10.14 表示一个简单双原子分子折合质量的计算公式，其中 $m_1$ 和 $m_2$ 是两个原子的质量：

$$\nu = \frac{1}{2\pi c}\left\{\sqrt{\frac{k}{m_r}}\right\} \quad (c\text{ 为光速}) \quad (10.13)$$

$$m_r = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (10.14)$$

### 10.9.1 羰基化合物

红外光谱对于羰基化合物尤其有用，因为 C=O 的伸缩振动出现在 1700～2100 cm$^{-1}$，这一区域通常没有其他配体的振动。吸收强度($I$)大，因为在振动过程中偶极矩的变化 $d_\mu/d_r$很大，这是由于 C=O 与金属连接后产生极化所致。在含有不止一个 C=O 的化合物中，羰基一般不会单独发生振动，而是共振，因此可以说它是偶合在一起的，偶合方式取决于 $M(CO)_n$ 片段的对称性[20b]。

最简单的例子是一个八面体二羰基配合物，它有顺式或反式两种羰基。如果是反式羰基，那么偶合将会产生如图 10.10 所示的情况。羰基以同相位发生振动，在这种情况下羰基可同时达到最大的 C—O 吸收强度(图 10.10a)，或者可能以异相位发生振动(图 10.10b)，在这种情况下，一个羰基有最大的 C—O 吸收强度，而另一个则达到最低的 C—O 吸收强度。

同相位或对称振动 $\nu_s$会出现在更高的频率，因为要同时伸展两个羰基更难。原因是在拉伸过程中，每个羰基成了一个更好的$\pi$受体，如果每个羰基交替拉伸，而不是同时进行，这对金属会更容易满足。此时的同相振动吸收强度会很低，因为两个偶极子的方向恰好是相反的。有人可能会认为，吸收强度应为零。但通常他们之间有足够的混合，允许分子内的振动达到一个足够被观察到的吸收强度。异相或不对称振动 $\nu_{as}$，有非常高的强度，因为两个相反的偶极子是交替伸展的。如图 10.10c所示，在较低的能量处有一强吸收带，且在更高的能量处有一个弱吸收带，是反式二羰基的特征谱。顺式二羰基有两个相同的吸收带，但它们却是大致相等的强度，因为 $\nu_s$有一个大的 $d_\mu/d_r$。两者的强度比例和两个羰基间角度 $\theta$ 的关系

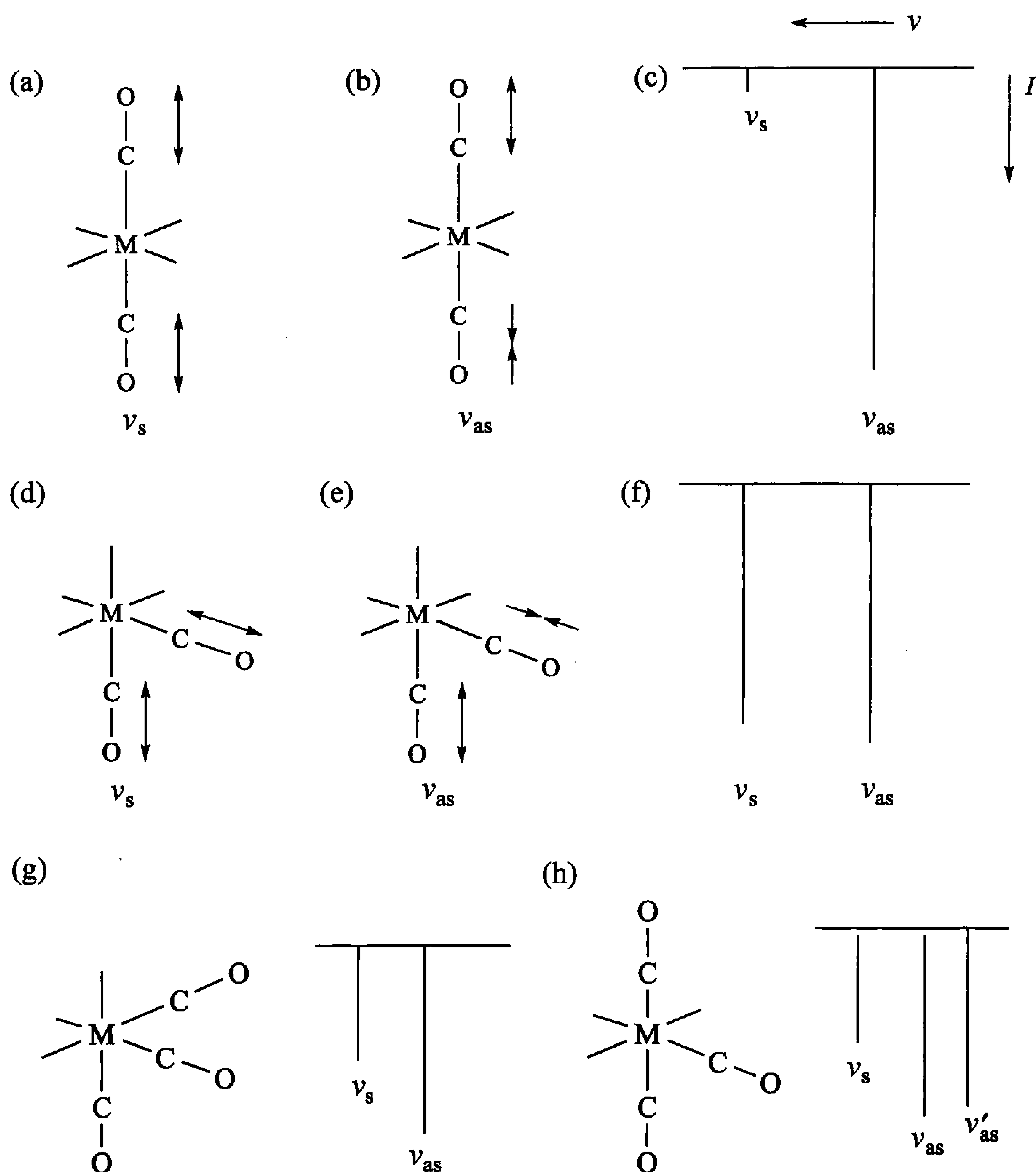



图 10.10 金属羰基化合物结构的红外吸收谱图特征

见式 10.15：

$$\frac{I(\text{sym})}{I(\text{asym})} = \cot^2\theta \tag{10.15}$$

含三羰基的八面体配合物可以是面式（*fac*）或经式（*mer*）结构；四羰基配合物可以是顺式或反式（表示非羰基配体的方向）；但五羰基和六羰基配合物只有一个单一的异构体。每种情况下，都有一个特征的红外吸收谱带，使我们能够确定每一种类型。图 10.10 的 g 和 h 是两个三羰基异构体的预期光谱。

当配合物的净离子电荷、非羰基配体或金属发生改变时，羰基吸收图谱的峰值

会出现在更高或更低的频率位置。例如，一个净负电荷或更强给电子配体，或π型金属，将产生更强的反馈键，而削弱 C=O 键。这将使红外频率转移到一个更低能量，即更低的波数(表 2.10)。

### 10.9.2　其他配体

红外光谱也可用于其他配体的鉴别。氢化物往往出现 ν(M—H)吸收带，但其强度可能会非常低，因为键的极性通常很小。羧基有螯合和非螯合两种，而红外数据可以用于区分两者。$CO_2$、$CS_2$、NO 和其他含氧配体的配合物，常产生强吸收带，它们在鉴定这些配合物时很有用。氧配体在 500～1000cm$^{-1}$范围内有非常强的谱带，但通常多烯和多炔并没有特征吸收。在一个抓氢 C—H 体系中，键有时减弱到在～2800cm$^{-1}$处会出现吸收带。二氢化物有时会在 2300～2700cm$^{-1}$产生相似的吸收带，但在这种情况下再次取决于其吸收强度，实际上在某些情况下这些吸收带完全看不到。金属-卤素键的伸缩振动出现在远红外 200～450cm$^{-1}$，但因为几乎没有光谱仪能测定此范围的光谱，所以它们很少被观察到。

### 10.9.3　利用同位素识别谱带

红外工作的一个常见问题是鉴定一个红外吸收带是由某个配体产生的，而不是来自该分子其他振动。例如，在 2000cm$^{-1}$处的弱吸收带可能是来自金属氢化物，也可能是少量一氧化碳配合物。这类问题可以通过同位素取代得到解决。如果我们用氘代材料重复制备，我们要么将看到谱带转移到一个更低的频率区，这时，它就可以被认定是 M—(H,D)伸缩振动，要么看不到吸收频率的移动，此时一氧化碳配合物的可能性就更大了。如果我们能获得$^{13}$CO 类似物，那么一氧化碳的伸缩振动频率应当发生相应的改变。这种位移可以先通过式 10.14 计算出正常体系和同位素取代体系的折合质量(通常假设 $L_nM$ 的质量无限大)，再由式 10.13 导出其改变值。上述提及 M—H 的吸收在 2000cm$^{-1}$，M—D 吸收大约在 $2000/\sqrt{2}=1414$cm$^{-1}$处。

### 10.9.4　拉曼光谱

拉曼光谱很少应用于金属有机化合物，这种方法主要用于检测非极性键，因为非极性键在红外上不吸收或只有弱吸收。拉曼光谱强度取决于在振动中键极化率的变化。它早期曾被用来检测含汞离子的汞-汞键[ν(Hg—Hg)=570cm$^{-1}$]。

## 10.10　晶　体　学

固体化合物的结构测定[1b,21]是有机金属化学极其重要的部分。常用的两种

方法是X射线和中子衍射。通过最简结构单元-晶胞的重复排列来描述整个晶体的三维结构，正如在阿拉伯庭院中的一块瓷砖为一个晶胞单元，可以组成一个二维的重复布局。根据晶胞结构的三维排布空间群，在晶体的某些取向上将满足Bragg定律，即当X射线照射晶体时，一束X射线将以与入射光成某个角度被衍射出来。Bragg定律(式10.16，其中$\lambda$为射线波长，$2\theta$为入射光与衍射光之间的角度，$n$为一整数，$d$为晶胞间距)要求来自不同层次晶胞单元的衍射是同相位的。

$$2d\sin\theta = n\lambda \tag{10.16}$$

使用X射线方法时，一束单色X射线穿过一个样品的单晶。入射光在不同的角度发生衍射；如用一幅照片来描述，将会显示一个点阵图。衍射光束的强度将取决于晶胞中原子的性质和排列。总之，强度包含了有关晶胞中原子位置的信息，照片上点的相对位置包含了有关晶胞在空间排列的信息。位置和强度是由一个称为衍射仪的设备来测量的。

### 10.10.1　方法的局限性

X射线被每个原子周围的电子云衍射。这意味着衍射图通常由化合物中的金属所主导，因为金属原子比其他原子拥有更多的电子。相反，氢原子可能根本不会出现，因为它们几乎没有电子。对于氢原子位置非常重要时(如金属氢化物、二氢化合物或在确定乙烯化合物中碳键角)，就需要用到中子衍射。中子从原子核中衍射出来，所有的元素都有大致相同的中子衍射能力，使所产生的强度不会被任何一个原子所主导，因此所有原子的位置均可获得。化合物$BH_3NH_3$中氢原子的位置只能用中子衍射来准确定位[22]。目前仅有少数实验室能够进行中子实验研究；此外，还有中子衍射的一个不便之处是要获得足够的衍射强度，要求要有更大颗粒的晶体。然而，X射线衍射仪比较普遍，许多大的化学系都有X射线衍射仪，而且很多金属有机化学的论文都包含一个或多个X射线晶体结构。

一个X射线结构确定的结果，往往表现为一个显示分子所有原子位置的图像(图5.8)，这具有直观说服力。正如所有的实验方法一样，我们必须意识到其缺点。第一个问题是，晶体是否代表样品中的主成分。如果样品会慢慢分解，晶体样品中会含有其他杂质化合物，这是很常见的。X射线衍射结果只是基于一个晶体得出来的。那么，我们又如何知道其余物质也相同呢？通常，首先获得一个晶体的红外光谱，基于红外光谱的晶体结构数据可用于鉴定它是否与样品主成分相同。更棘手的问题是，同一物质的结构在固态中和在溶液是否是一样的，解决此问题要用核磁共振数据。有些金属有机化合物在溶液中存在一种异构体，但在固态中却为另一种异构体[23a]。如果有多个异构体在溶液中相互转换，形成的晶体一般是溶解性最差的(不是最稳定的)异构体。不同的异构体可能会从不同的溶剂中结晶出来。令人惊讶的是在晶格中存在很大的作用力，特别是离子晶体；与液态时相比，

这可能会改变其结构细节,而反应多数是在溶液进行的。这就是与 X 射线衍射相比,核磁共振法在测定溶液中的物质结构时更加有用的原因。红外光谱也非常有用,因为我们可以得到无论在溶液中还是固态物质的红外光谱。固态样品的“魔角”旋转锐线核磁共振谱可以显示分子从固态到液态的核磁共振谱变化情况,因此也是进一步检验 X 射线衍射结果的一种手段。杂质的共结晶可导致错误的结果,如不正确的键长[23b]。

### 10.10.2　结果解释

在有机结构中,一般总是可以用简单价键术语来描述 X 射线的最终结构。根据所观察到的 A—B 间的距离,我们可以知道原子 A 是否与原子 B 相结合,可以很好地估算出其键级。在金属有机化合物结构中,要得到一个相似的解释并不容易。有许多金属-配体的相互作用不能形成一个完整的键,它比正常 M…L 共价键距离长。在第 3 章我们可以看到抓氢 C—H 键;M…H 距离可以比共价半径之和长 1 Å。半桥联羰基中 M…C 距离比共价半径之和还要长 0.7Å。已知桥联双核配合物 M…M 间距可以介于较短的 M—M 键和没有明显成键的长键之间的所有可能距离;当然,一般情况下两者之间没有一个明确的界限。

## 10.11　其他方法

许多其他方法也可以适用于金属配合物的表征,我们在这里简要讨论其中一些。对纯产品做微量分析是一种标准做法,如果 C 和 H 的测量值与计算值的偏差在+0.3%内通常是可以接受的。存在于晶格中的结晶溶剂还可以改变所测到的元素的百分含量;溶剂的存在可通过其他方法如核磁共振和红外光谱法来确定。一个化合物的相对分子质量可以通过如电喷雾质谱的分析方法来获得[24]。

在光化学实验中,通常先测定金属有机化合物的紫外可见光谱,以帮助确定用哪个波长进行照射(见 4.6 节)。几乎很少金属有机化合物的光谱有详细的解释,与此相反,在配位化学中,紫外可见光谱的配位场理论解释一直是化学家关注的焦点[25]。

### 10.11.1　顺磁性金属有机配合物

早期对顺磁性金属有机配合物的研究是很罕见的,在今天已经变得很普遍了[26]。磁矩测定最方便的是采用 Evans 方法[27a]。这包括要测量纯溶剂的(通常将样品封装在毛细管里)和含有顺磁性化合物溶剂的共振化学位移。一个顺磁化合物可产生电子顺磁共振谱[1b,28],这对于表征化合物,特别是其对称性和测定未成对电子的离域方面很有用。顺磁性化合物可能会显示可用的 NMR 谱[27b],但相

比逆磁性化合物，其共振的位置可能会有大幅的改变和变宽。如果氧化一个镍(II)的配合物 LNi，我们可以得到一个顺磁的物质 $LNi^+$。有时产物的电子顺磁共振会产生一个约 $g=2$($g$ 的量相当于核磁共振的化学位移)的有机自由基共振，这种情况下，我们认为这种化合物为配体发生氧化反应得到配合物 Ni(II)(L•$^+$)。在其他情况下，电子顺磁共振表现出 $g\neq2$，此时，用 Ni(III)L 表示更为合适。对于到底是 M 或 L 被氧化还是被还原仍是有争议的，因为真正的结构可能并不是单纯的 Ni(II)(L•$^+$)或 Ni(III)L。电化学方法，特别是循环伏安法，对于氧化-还原活性化合物的研究还是非常有用的。使用这种方法可以确定氧化还原电位及被氧化或被还原物种的寿命[26]。

### 10.11.2 挥发性物种

易挥发的金属有机化合物也可以通过质谱[1b,29]，或用于不挥发性物质的电喷雾质谱[30]和光电子能谱(photoelectron spectroscopy, PES)[1b,31]来进行研究。如果可以观察到分子离子峰，质谱往往能直接测量出一个化合物的相对分子质量。一些配体(如一氧化碳)在光谱仪中会很容易解离而导致错误的分子离子[29b]。此外，许多重元素的同位素(如钼、氯、溴、钯、钌)的质谱很独特，所以这些元素的性质和数量，通常可以由其分子离子和其他碎片明确地确定下来。最后，有时可从图谱中某些片段的出现电位大致估计有关化合物中化学键强的热力学数据[32]。另一种方法称为离子回旋共振谱[33]，可以用来研究金属离子或金属碎片离子与有机分子的气相反应。例如，人们发现裸铁离子 $Fe^+$ 可直接与烷烃反应进而打断 C—H 和 C—C 键[34]。

光电子能谱[35]十分重要，因为它能提供关于配合物分子能级的实验数据。用给定频率的 X 射线照射固体样品。如果 X 射线的能量适中，那么它们就能电离原子甚至原子核，这就是光电子能谱法(ESCA)。可检测从样品发出的光电子和对其能量进行分析。样品中每一个元素能发出特征性的能量，这样就有了元素分析。此外，根据分子中特定元素的电荷，观察到的能量会发生非常轻微的变化；如果化合物 A 中的元素比化合物 B 中的元素更加显正电性，则其能级会稍微稳定些，在化合物 A 中光电子会以略低的动能释放出来。不幸的是，数据总是不能好到足以区分不同环境中金属上细小的而有化学兴趣的电荷差别。例如，射线能量更低[例如，He(Ⅰ)能量线位于 21.22eV 或 40.8eV]，只能观察到来自分子价键轨道的光电子。在光电子能谱实验中，不同的化合物之间可以找到能引起化学家兴趣的差异。每个波段通常可以与特定的分子轨道相对应，以及可以研究不同取代模式对分子轨道能量的影响。在某些情况下，可以看出振动的精细结构，这有利于谱带的归属。

### 10.11.3　计算方法

分子轨道(molecular orbital, MO)理论[36],包括一系列量子力学(quantum mechanical, QM)方法,它们用于描述那些由熟知的单原子的 $s$、$p$、$d$ 和 $f$ 原子轨道(atomic orbitals, AOs)组合形成分子轨道(MOs)的电子行为。计算的准确性高低关键取决于对电子间相互作用(电子关联)的处理方式。更准确的处理方式通常需要更长的计算时间,所以计算的问题就是要找到一种不需要过多计算时间就可以对人们感兴趣的化学体系得到让人可以接受的准确性的计算方法。多年来,改进的 Hückel(EH)方法被广泛用于金属有机化学中,这主要归功于 Roald Hoffmann 的异常卓越的具有远见的贡献。该方法可根据特定分子轨道的相互作用来讨论其结构性和反应性的趋势。Fenske-Hall 方法在该过程中也是非常有用的[37]。

从 20 世纪 90 年代后期以来,计算能力的进步使得更为先进的方法可应用于金属有机分子。这些方法更少的采用假设条件,更多的是直接基于体系的物理性质。关键的问题是对电子关联的处理,这在过渡金属体系中是非常重要的。一个较大的进步是目前标准方法中广泛使用的密度泛函理论(density functional theory,DFT)[38],它是将分子的能量用电子密度分布与原子核势能的一个函数来计算的方法。该方法不像先前的方法对每个原子的内层电子进行单独处理,而是用势能所取代。核的位置一直变化直至分子能量达到最小。其结果是一个结构和与其相对应的能量。通常键长的误差为±0.2Å,能量的误差为±5 kcal/mol。与 EH 相比,密度泛函方法很大的优势在于它甚至可成功处理顺磁性(开壳)的物种,但其缺点是根据特定轨道和它们间相互作用来解释其反应趋势已经不可能了。在本书的其他各章节讨论了一些 EH 与 DFT 相互结合的例子。密度泛函理论还能够准确地预测核磁共振和红外光谱。

分子力学(molecular mechanics,MM)[39]是有机化学中一种非常有用的方法,用这种方法可通过综合所有如空间位阻排斥作用(这种空间位阻排斥在计算时间上比量子化学的从头计算要少得多)来计算给定结构的张力能。通过将张力能降到最小,得到有利的稳定构象。在过渡金属化学中采用这种方法并非总会完全成功,因为没有将配位场效应考虑进去。例如,四配位的碳总是四面体形的,但 4-配位的镍可能是平面正方形也可能是四面体,通常需要分子轨道方法来确定哪一种可能性更大。

量子力学和分子力学两种方法结合的计算方法也是可能的[40],即用量子力学方法来计算金属和临近配体层,而外部的纯有机配体则用较节约时间的分子力学方法计算。现在也有结合分子轨道和分子力学的其他方法[39b]。

计算方法一大优势是其结果可用于推测过渡中间体,甚至过渡态。当还没有

令人信服的用于区分的实验方法时，计算结果的准确性，通常足以排除假设的中间体或确定两个竞争机制或结构[41]。

### 10.11.4 单分子成像

到目前为止，讨论到的所有方法都是对分子集合体的平均行为的测量。单分子荧光显微法(single-molecule fluorescence microscopy，SMFM)则有可能消除这种限制。初步工作表明，合适的荧光标记可以以共价键形式与固载到玻璃表面上的钯和锆配合物结合，然后通过 SMFM 可检测到它们的存在[42]。通过引入一系列不同的荧光标记物到反应物中，就可能检测到单分子水平上的化学活动。作为一个潜在应用的实例，SMFM 可以分辨出是否某一给定的催化剂分子都是活性的，或所观察的活性分子只是催化剂分子中的一小部分。

### 10.11.5 解释结果

在解释物理数据时要谨慎对待，因为大自然有各种各样方式误导我们。验证你的结论的一种方法是考虑是否有某种事件的组合可能会带来假象。设计一个好的控制实验来验证是否存在别的可能是至关重要的。

- 核磁共振谱对抗磁性化合物非常有用。
- 红外光谱和结晶学也可以应用于顺磁化合物。
- 计算结果在理解金属有机化合物的结构和反应活性方面扮演十分重要的角色。

## 参考文献


[1] (a) G. S. Girolami, T. B. Rauchfuss, and R. J. Angelici, *Syntheis and Technique in Inorganic Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA, 1999; D. F. Shriver, *The Handling of Air-Sensitive Compounds*, McGraw-Hill, New York, 1969; (b) E. A. V. Ebsworth, D. W. H. Rankin, and S. Cradock, *Structural Methods in Inorganic Chemistry*, Blackwell, Oxford, 1987.

[2] (a) P. J. Hore, J. A. Jones, and S. Wimperis, *NMR, the Toolkit*, OUP, New York, 2000, is a good nonmathematical introduction; a more rigorous treatment is given in (b) J. W. Emsley, J. Feeney, and L. H. Sutcliffe, *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance*, Pergamon, Oxford, 1966; K. A. McLaughlan, *Magnetic Resonance*, Clarendon, Oxford, 1982; or J. A. Pople, W. G. Schneider, and H. J. Bernstein, *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, McGrawHill, New York, 1959; (c) P. S. Pregosin and R. W. Kunz, *$^{31}$P and $^{13}$C NMR Spectroscopy of Transition Metal Complexes*, Springer, Heidelberg, 1979; (d) G. N. Lamar, W. D. Horrocks, and R. H. Holm, *NMR of Paramagnetic Molecules*, Academic, New York, 1973; (e) W. v. Philipsborn, *Pure Appl. Chem.* **58**, 513, 1986; D. Rehder, *Chimia* **40**, 186, 1986; (f) M. Gielen, R. Willem, and B. Wrackmeyer, *Advanced Applications of NMR to Organometallic Chemistry*, Wiley, New York, 1996.

[3] J. C. and M. L. H. Green, *in Comprehensive Organometallic Chemistry*, J. Bailar et al. , Eds. , Pergamon, Oxford, 1973, Chapter 48, p. 355.

[4] (a) J. Chatt, R. S. Coffey, and B. L. Shaw, *J. Chem. Soc.* 7391, 1965; (b) R. H. Crabtree and G. G. Hlatky, *Inorg. Chem.* **23**, 2388, 1984.

[5] (a) T. Chivers, *A Guide to Chalcogen-Nitrogen Chemistry*, World Scientific, Singapore, 2005; (b) A. J. Banister, I. May, J. M. Rawson, and J. N. B. Smith, *J. Organomet. Chem.* **550**, 241, 1998; (c) T. Chivers and F. Edelmann. *Polyhedron* **5**, 1661, 1986.

[6] R. H. Crabtree, R. P. Dion, D. J. Gibboni, D. V. McGrath, and E. M. Holt, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 7222, 1986.

[7] D. G. Gorenstein, *Prog. NMR Spectrosc.* **16**, 1, 1983.

[8] P. Garrou, *Chem. Rev.* **81**, 229, 1981.

[9] P. Meakin, J. P. Jesson, and C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 3240, 1972.

[10] J. W. Faller, *Adv. Organomet. Chem.* **16**, 211, 1977.

[11] R. S. Drago, *Physical Methods in Chemistry*, Saunders, Philadelphia, 1977.

[12] M. A. McKinney and M. A. Howarth, *J. Chem. Educ.* **57**, 110, 1980.

[13] (a) F. A. Cotton, *J. Organomet. Chem.* **100**, 29, 1975; (b) D. Heinekey and W. A. G. Graham, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 6115, 1979.

[14] L. J. Farrugia, *Organometallics* **11**, 2941, 1992, and references cited therein.

[15] J. W. Faller, *in The Determination of Organic Structures by Physical Methods*, F. C. Nachod and J. J. Zuckerman, Eds. , Academic, New York, 1973, Vol. **5**, Chapter 2.

[16] (a) P. G. Jessop and R. H. Morris, *Coord. Chem. Rev.* **121**, 155, 1992. (b) J. D. Egbert, R. M. Bullock , and D. M. Heinekey, *Organometallics* **26**, 2291, 2007.

[17] S. B. Duckett, C. L. Newell, and R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 10548, 1994; L. T. Kuhn and J. Bargon, *NMR Methods Catal.* **276**, 25, 2007.

[18] R. B. Calvert and J. R. Shapley, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 7726, 1978.

[19] E. Gutierrez-Puebla, A. Monge, M. Paneque, M. L. Poveda, S. Taboada, M. Trujillo, and E. Carmona, *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 346, 1999.

[20] H. Günzler, *IR Spectroscopy*, Wiley-VCH, Weinheim, 2002; (a) Chapter 6 in Ref. 11, and Chapter 5 in Ref. 1b; (b) F. A. Cotton, *Chemical Applications of Group Theory*, Wiley-Interscience, New York, 1967.

[21] M. F. C. Ladd, *Structure Determination by X-ray Crystallography*, Kluwer, New York, 2003.

[22] W. T. Klooster, T. F. Koetzle, P. E. M. Siegbahn, T. B. Richardson, and R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 6337, 1999.

[23] (a) T. Gottschalk-Gaudig, J. C. Huffman, K. G. Caulton, H, Gerard, and O. Eisenstein, *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 3242, 1999; (b) G. Parkin, *Chem. Rev.* **93**, 887, 1993.

[24] H. Y. Wang and J. O. Metzger, *Organometallics* **27**, 2761, 2008.

[25] Chapter 6 in Ref 1b, and B. N. Figgis, *An Introduction to Ligand Fields*, Wiley-Interscience, Chichester (UK), 1966.

[26] M. Fourmigué, *Acc. Chem. Res.* **37**, 179, 2004.

[27] (a) J. Evans, *J. Chem. Soc.* 2003, 1960; (b) F. A. Walker, *ACS Symp. Ser.* **692**, 30, 1998.

[28] Chapter 13 in Ref. 11, and Chapter 3 in Ref. 1b.

[29] (a) Chapter 9 in Ref. 1b, J. R. Chapman, *Practical Organic Mass Spectrometry*, Wiley, New York, 1985; (b) M. J. Bennett, W. A. G. Graham, R. A. Smith, and R. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 1684, 1973; (c) D. K. Bohme and H. Schwarz, *Angew. Chem. -Int. Ed. Engl.* **44**, 2336, 2005.

[30] R. D. Hartnell and D. P. Arnold, *Organometallics* **23**, 391, 2004; P. Chen, *Angew. Chem. -Int. Ed. Engl.* **42**, 2832, 2003; S. Feyel, D. Schroder, and H. Schwarz, *J. Phys. Chem. A* **110**, 2647, 2006.

[31] Chapter 6 in Ref. 1b, and C. R. Brundle and A. D. Baker, Eds., *Electron Spectroscopy, Theory, Techniques and Applications*, Academic, New York, 1977; J. L. Hubbard and D. L. Lichtenberger, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 2032, 1982; J. C. Green, D. M. P. Mingos, and E. A. Seddon, *Inorg. Chem.* **20**, 2595, 1981.

[32] (a) R. L. Aseer, E. H, Appelman, and B. Rusic, *J. Chem. Phys. B* **105**, 9781, 1996; (b) T. R. Spalding, *J. Organomet. Chem.* **149**, 371, 1978.

[33] H. Hartmann and K. P. Wanczek, *Ion Cyclotron Resonance Spectroscopy*, Springer, Berlin, 1978, 1982.

[34] M. Armelin, M. Schlangen, and H. Schwarz, *Chem. Eur. J.* **14**, 5229, 2008.

[35] J. C. Green, *Acc. Chem. Res.* **27**, 131, 1994; X. R. Li, G. M. Bancroft, and R. J. Puddephatt *Acc. Chem. Res.* **30**, 213, 1997.

[36] T. A. Albright, J. K. Burdett, and M. -H. Whangbo, *Orbital Interactions in Chemistry*, Wiley, New York, 1985.

[37] M. B. Hall and R. F. Fenske, *Inorg. Chem.* **11**, 768, 1972.

[38] W. Koch and R. H. Hertwig, *Encyclopedia of Computational Chemistry*, Wiley, New York, 1998, p. 689.

[39] (a) M. C. Baird, *Organometallics* **11**, 3712, 1992; (b) F. Maseras, N. Koga, and K. Morokuma, *Organometallics* **13**, 4008, 1994.

[40] S. Y. Yang and T. Ziegler, *Organometallics* **25**, 887, 2006.

[41] S. Q. Niu and M. B. Hall, *Chem. Rev.* **100**, 353, 2000; F. Maseras, A. Lledos, E. Clot, and O. Eisenstein, *Chem. Rev.* **100**, 601, 2000.

[42] S. M. Canham, J. Y. Bass, O. Navarro, S. G. Lim, N. Das, and S. A. Blum, *Organometallics* **27**, 2172, 2008.

## 练 习 题

1. 简单描述 *cis*-$OsH_2(PMe_3)_4$ 和 *trans*-$OsH_2(PMe_3)_4$ 的核磁共振氢谱。通过对其中一个配合物的同位素标记核磁谱图来找到反式偶合常数$^2J(H,H)$?
2. *trans*-$OsH_2(PMe_3)_4$ 与 $HBF_4$ 反应得到 $[OsH_2(PMe_3)_4]^+$。这些物种具有什么样的结构,其中如何根据核磁共振氢谱来帮助我们确定其实际上到底采用哪种结构?
3. $(Indenyl)_2W(CO)_2$ 形式上是一个 20e 物种。它如何能够达到一个更加合理的 18e 几何构型,以及如何能够通过核磁共振碳谱来验证你的假设?
4. 如何通过核磁共振氢谱来区分一个给定的抗磁配合物是 $[(\eta^6\text{-benzene})ML_n]$ 还是$[(\eta^4\text{- benzene})ML_n]$? 注意只能观察到单一的苯环共振信号不能证明是

$\eta^6$-benzene 结构，因为 $\eta^4$-benzene 可能在各种温度下均能发生流变。

5. 一个金属二氢化物在 50℃下，两个化学不等价的 $H_a$ 和 $H_b$ 分别在 −5 ppm 和 −10 ppm 位移处共振，在 500MHz 磁场下发生位置交换其最初峰宽为 10Hz。请问交换速率是多少？在 80℃时我们观察到峰的合并，此时新的交换速率又是多少？
6. (a)至(e)五种方法的哪些方法可以用于解决 1～6 中所提到的部分问题？(a) X 射线单晶衍射，(b) $^1$H NMR，(c) $^{31}$P NMR，(d) IR 光谱，或(e) 测定磁矩：(1) 对一个 $Ph_2PC_6H_4$ 环金属化配合物进行结构确认，(2)对一个二氢配合物进行结构确认，(3)对一个二氧化碳配合物进行结构确认，(4) 确定 $M(CO)_2(dppc)_2$ 的立体化学，(5)比较 $LNi(CO)_3$ 配合物种一系列配体 L 的给电子性质，(6)确定一个给定的配合物 $NiCl_2L_2$ 在溶液中到底是采取平面正方形还是正四面体结构，并对相应的数据进行解释。如果需要采用多种方法，请一定要注明哪种方法更优先采用。
7. $IrCl(CO)_2(PMe_3)_2$ 在 CO 区有两组液相红外谱带，即 $I_{sym}/I_{asym}=0.33$，请问在溶液中主要采用哪种几何结构？
8. 为什么桥联 CO 的伸缩振动与端基 CO 相比出现在红外谱图中的更低场？对于 $\mu^3$-CO 又将如何？
9. 一个化合物的表观方程式怎么会是[IrHCl(CO)(acetate)$(PR_3)_2$]，如何根据元素分析和核磁数据来判断配合物在溶液中是 $\eta^1$-acetate 还是 $\eta^2$-acetate？用什么方法能够验证你的假设？
10. 在[Ir(cod)$(PMe_2Ph)$(2-methylpyridine)]$^+$ 的$^1$H NMR 谱图中，PMePh 有一对双峰；请解释(注意不是因为和金属的偶合；Ir 没有 $I=1/2$ 核)。

# 第 11 章 金属配体多重键

现在我们详细研究金属和配体间具有多重键的化合物。我们主要关心的是金属与碳原子间的多重键。例如，金属卡宾 $L_nM=CR_2$，其具有平面三角形碳原子，至少包含一个形式上的 M=C 双键；或金属卡拜配合物 $L_nM\equiv CR$，其结构为线形 M≡C 结构。同时我们还将研究金属与氧原子或氮原子间具有多重键的配合物，因为其中氧原子和氮原子不是一般的辅助配体，它们往往能参与反应。

## 11.1 卡 宾[1]

游离状态的卡宾(如 $CH_2$)有两种自旋状态：单线态(↑↓)和三线态(↑↑)。它们是自旋异构体，具有不同的 H—C—H 键角，不属于简单的共振式(共振式通常具有相同的自旋)。单线态 $CH_2$ 的电子相互配对形成 $sp^2$ 孤对电子，而三线态 $CH_2$ 的两个电子则填充在 $sp^2$ 轨道和 $p$ 轨道上，每个轨道占据一个电子(图 11.1a)。与前面章节讨论过的许多配体不同，游离态卡宾很少稳定存在。例如，亚甲基卡宾 $CH_2$，它是一个不稳定的中间体，能和多种物质迅速反应，甚至与烷烃也能进行反应。热力学和动力学的不稳定性使得卡宾和金属原子间具有非常强的成键作用。例如三线态亚甲基卡宾 $CH_2$ 可以二聚得到抗磁性的 $CH_2=CH_2$，三线态亚甲基卡宾通常也能够与一个三线态 $ML_n$ 片段反应生成抗磁性的 $H_2C=ML_n$ 配合物。

### 11.1.1 Fischer 卡宾和 Schrock 卡宾

配位卡宾[1]的两种极端类型可分为：Fischer 卡宾和 Schrock 卡宾[2]。两者分别代表 $CR_2$ 基团与金属原子间不同的成键方式，而实际情况介于两者之间。低氧化态、后过渡金属的卡宾 $L_nM=CR_2$ 有 Fischer 卡宾特点，该卡宾具有 $\pi$ 吸电子配体 L，卡宾碳上连有 $\pi$ 给电子取代基 R，如—OMe 或—$NMe_2$。这类卡宾带有 $\delta^+$ 正电荷，是亲电的。常见的由单线态卡宾衍生得到的 Fischer 卡宾，其 $CR_2$ 配体被看成是具有 2e 孤电子对的给电子配体(L 类型)。Schrock 卡宾金属氧化态更高，是前过渡金属，有“非 $\pi$ 受电子”配体和“非 $\pi$ 给电子”取代基 R。这种情况下，卡宾是一个亲核体，带有负电荷 $\delta^-$。Schrock 卡宾的 $CR_2$ 配体一般被看成 $X_2$ 型的双烷基，形式上是由三线态的卡宾衍生而来。介于两种极端状态之间的例子中，最为常见的是 $M=C(Hal)_2$，因为卤原子 $\pi$ 给电子强度介于—H 和—OMe 之间。

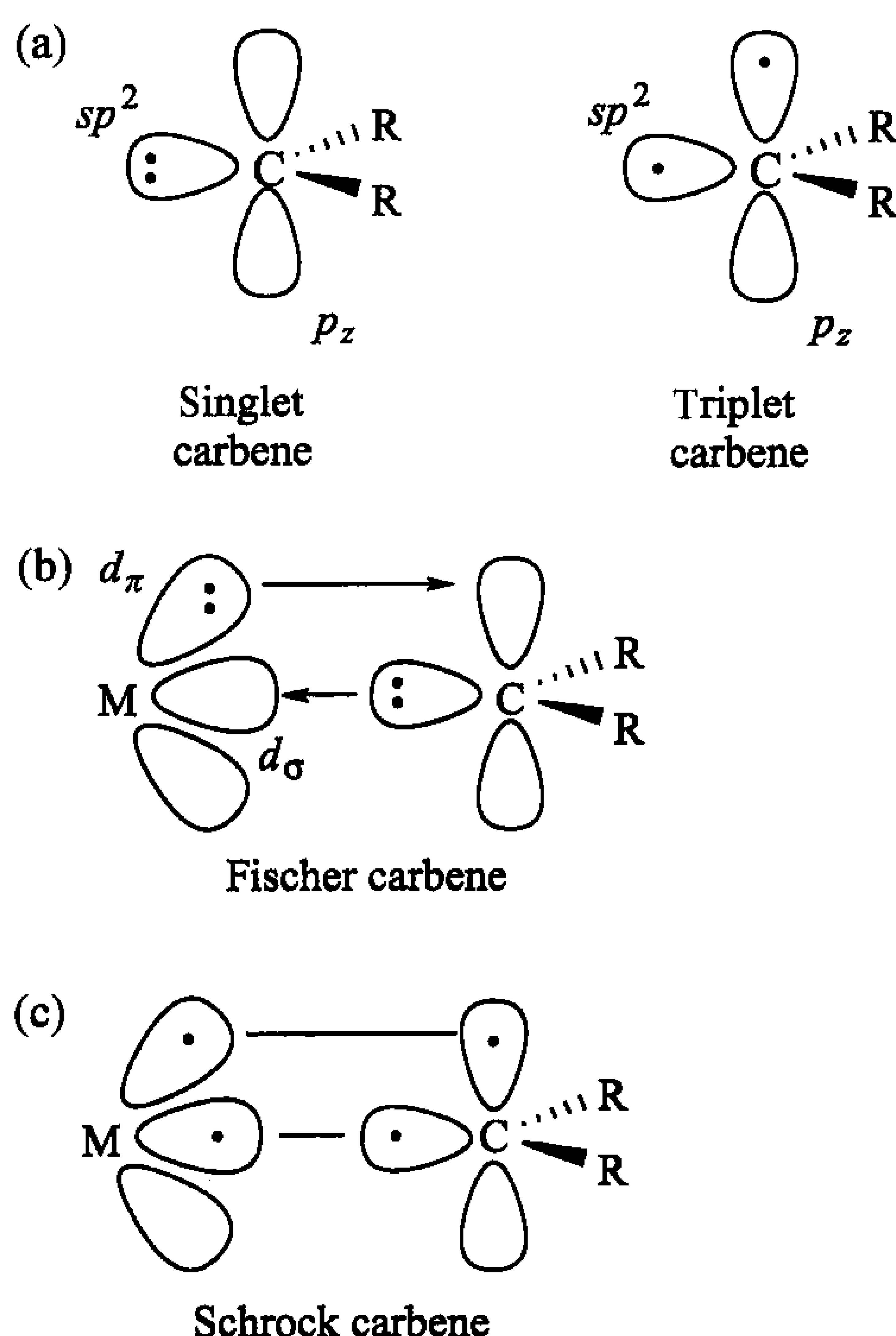
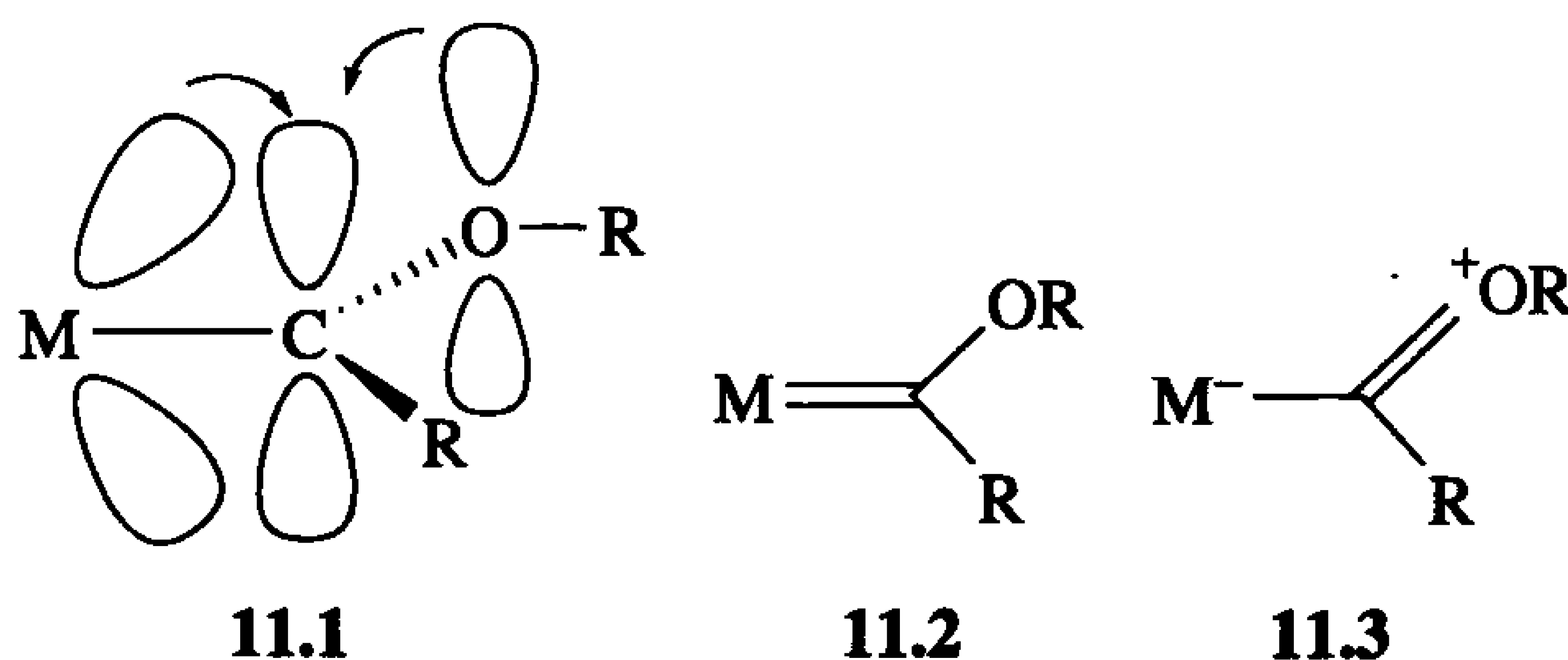



图 11.1　单线态和三线态卡宾(a)可以看成是 Fischer 卡宾(b)和 Schrock 卡宾(c)配合物的母体。对于 Fischer 卡宾，直接的 C→M 给电子作用占主体，碳带有部分正电荷。Schrock 卡宾有两个共价键形成，每个键的极化方向指向碳原子，碳原子带负电荷

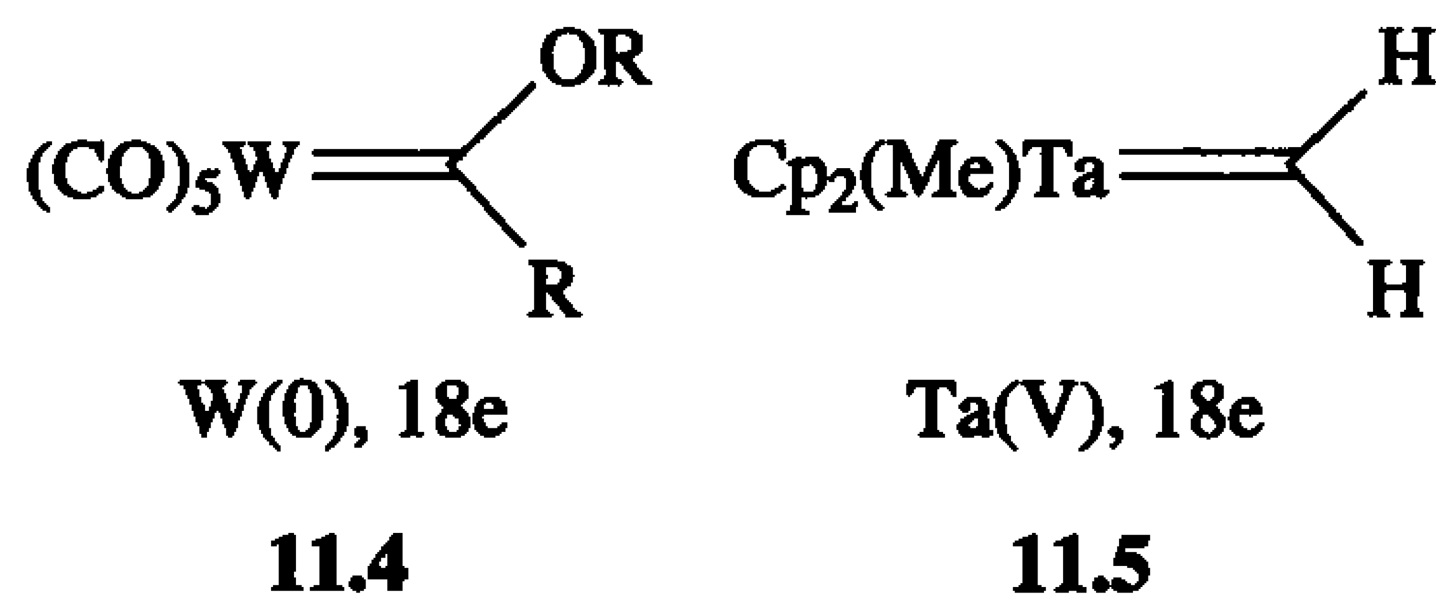
卡宾碳的活性是由成键性质决定的。Fischer 卡宾(单线态衍生物)主要是一类带孤对电子的 L-型 $\sigma$ 电子给体，但其碳原子上空的 $p$ 轨道也是一个弱的电子受体，它能接受金属原子 $M(d_\pi)$轨道的电子形成反馈 $\pi$ 键(图 11.1b)。由于 C→M 的给电子作用只受到 M→C 反馈作用的部分补偿，因此形成的是亲电卡宾。Schrock 卡宾通过三线态的 $CR_2$ 部分和金属的两个未成对电子间的相互作用形成两个共价键(图 11.1c)，是一个 $X_2$ 配体。由于 C 比 M 的电负性强，因此每个 M—C键的极化方向都朝向 C，形成的卡宾碳具有亲核性。Schorck 卡宾也可以被认为是有非常强给电子反馈的 Fischer 卡宾，后者的金属原子电负性更强，$M(d_\pi)$轨道更稳定。如图 1.7 机理所示，$\pi$ 吸电子配体 L 能进一步稳定 $M(d_\pi)$能级轨道。因此，$\pi$ 给电子反馈较弱。前过渡金属带正电荷越多，$M(d_\pi)$越不稳定(电正性越大表示电子越容易失去，即相应的轨道越不稳定)；$d^2$ 金属是很强的 $\pi$ 电子给体。金属氧化态的变化能改变卡宾的类型，例如，$RhCl_2COL_2(=CF_2)$偏向 Fischer 卡宾，而 $Ru(CO)_2L_2(CF_2)$的 $M(d_\pi)$轨道能量更高，接近 Schrock 卡宾。

缺电子的 Fischer 卡宾碳会受 $\pi$ 给电子取代基上孤对电子的影响，用 OR(l$p$)表示。**11.1** 描述了 M($d_\pi$)和 OR(l$p$)轨道如何相互竞争与卡宾碳形成 $\pi$ 键的，用 VB(价键)理论可以理解为共振式 **11.2** 和 **11.3**。X 射线衍射研究的结果显示，其 M—C 键长而 C—O 键短，因此真实的结构更接近 **11.3**，而不是 **11.2**。为了计算电子数方便，我们把 Fischer 卡宾看成与 CO 一样的 L 型配体。由于结构 **11.3** 的贡献，M=C 双键的实际键级远小于 2。




如果我们把 Schrock 卡宾看成是由反馈键作用进一步增强了的 Fischer 卡宾，那么极端情况是：原来在 M($d_\pi$)轨道上的两个电子转移到 C($p_z$)轨道上，金属原子被氧化，价态升高两个单位，并生成一个 $CR_2^{2-}$ 配体。因此，这一体系可以看成是一个金属稳定的碳负离子，该碳负离子对金属来说既是一个 $\sigma$ 电子给体又是一个 $\pi$ 电子给体，这与膦叶立德 $Ph_3P^+—CH_2^-$ 不同。金属的这种氧化将 Schrock 卡宾转化为 $X_2$ 配体，与羰基在 Re(=O)$Cl_3(PPh_3)_2$ 和 Re(=O)$Me_4$ 化合物中的氧原子起 $O^{2-}$ 的作用一样。

总之，Fischer 卡宾和 Schrock 卡宾可以分别看成是 L 模型和 $X_2$ 模型的极端形式。这与烯烃配合物相似，烯烃也是两个电子的给体，但是它既能采取 L 极端形式(烯类配合物)又能采取 $X_2$(金属环丙烷)极端形式，后者的金属原子也被氧化而升高了两个价态。在上述两种情况下，所有可能的中间体结构或许都存在。表 11.1 总结了两种卡宾的区别。**11.4** 和 **11.5** 结构式分别为典型的 Fischer 卡宾(**11.4**)和 Schrock(**11.5**)卡宾。




从结构式 **11.4** 和 **11.5** 中也可看出这两类卡宾不同的金属氧化态归属。Fischer(单线态)卡宾的成键并不会改变金属的氧化态，而 Schrock 卡宾则与 $X_2$ 模型的极端形式类似，能使金属的氧化态升高两个单位。这就使介于两者之间的卡宾

的金属氧化价态不能被准确确定，因为其既不是 Fischer 卡宾也不是 Schrock 卡宾。

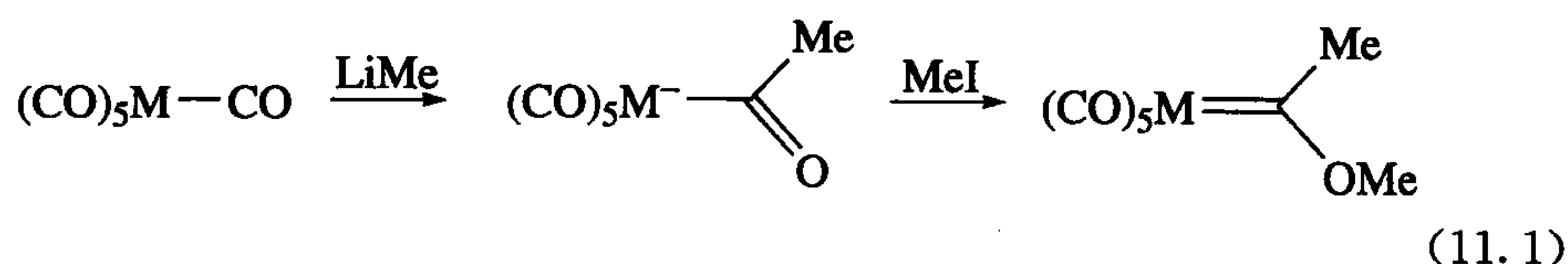
**表 11.1　Fischer 和 Schrock 卡宾 $L_nM=CR_2$**

| 特点 | Fischer 卡宾 | Schrock 卡宾 |
|---|---|---|
| 卡宾碳的性质 | 亲电 | 亲核 |
| 典型的 R 基 | $\pi$ 电子给体(如—OR) | 烷基，H |
| 典型的金属 | Mo(0)，Fe(0) | Ta(V)，W(VI) |
| 典型的配体 | 好的 $\pi$ 电子受体(如 CO) | Cl，Cp，烷基 |
| 电子数(共价形式) | 2e(L) | 2e($X_2$) |
| 电子数(离子形式) | 2e | 4e |
| $CR_2$ 加成到 $L_nM$ 时氧化态的改变 | 0 | +2 |

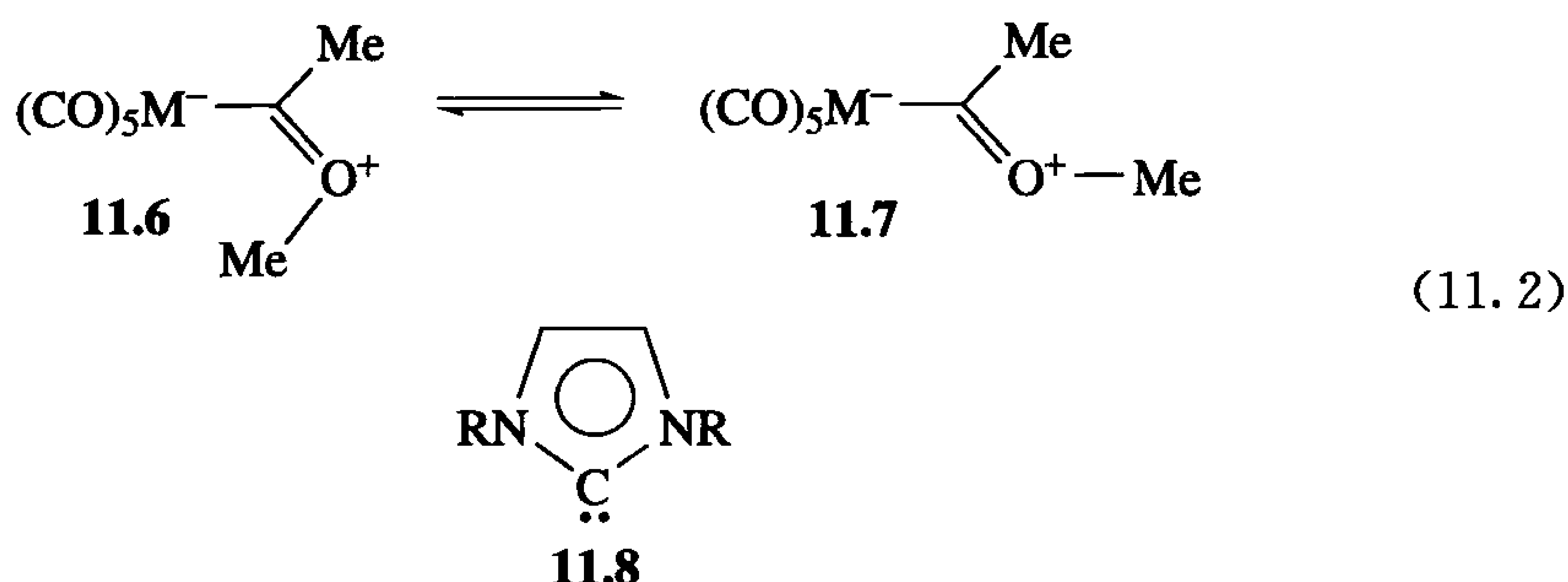
亚烷基这一术语是指带有烷基取代基的卡宾 $CR_2$，例如，$MeCH=ML_n$ 是一个亚乙基配合物。而在较早的文献中亚烷基通常是 Schrock 卡宾的同义词，因为最早发现的亚烷基类化合物是 Schrock 类卡宾。然而，亚烷基既有亲电的 Fischer 亚烷基又有亲核的 Schrock 亚烷基，因此，这些术语应该彼此区分开。例如，$[Cp_2W(=CH_2)Me]^+$ 和 $Cp_2Ta(=CH_2)Me$ 是等电子的，但前者的卡宾碳是亲电的(Fischer 卡宾)，后者是亲核的(Schrock 卡宾)[1]；钨配合物上的净正电荷稳定了 $M(d_\pi)$ 能级，导致反馈作用更弱。此外，带有芳基取代基的 Schrock 卡宾不能称为亚烷基，如$[Cp^*(Me_3P)(ArN)Nb=CHPh]$[2]。

### 11.1.2　Fischer 卡宾

1964 年，Fischer 合成了第一个卡宾化合物：由烷基锂进攻金属羰基化合物，然后再甲基化(式 11.1)得到的。在 Fischer 卡宾的成键图中，甲氧基上氧原子的一对孤电子也有助于稳定卡宾碳原子的空 $p$ 轨道。共振式 **11.3** 显示了的这个多重键的特点，它可能是杂原子稳定 Fischer 卡宾的主要形式。这与 NMR 中观察到的杂原子与卡宾碳键的旋转受限制的情况是相吻合的。例如，顺反异构体 **11.6** 和 **11.7** 的甲基和甲氧基在室温下会迅速地互相转化(式 11.2)，但核磁共振氢谱显示，在−40 ℃条件下这种相互转化将被禁阻。Fischer 卡宾中一种很重要的类型是氮杂环卡宾或者称为 NHCs，结构式如 **11.8** 所示，在 4.2 节和 11.4 节中进行讨论。



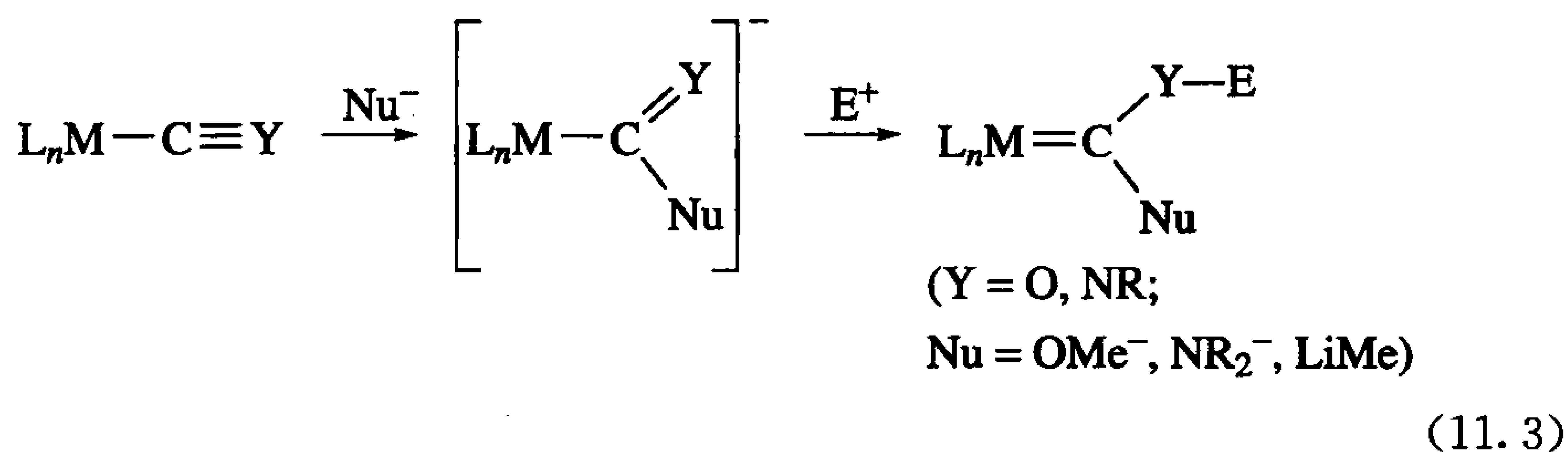

(11.1)



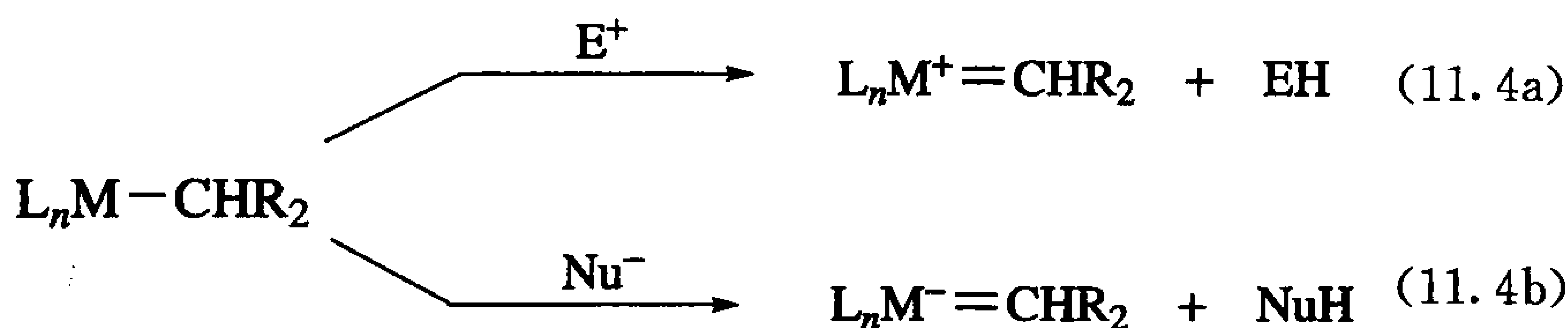

(11.2)

1. 制备

主要的合成路线见反应式 11.3～11.5。在式 11.3 中，Fischer 卡宾是由一个酰基或类似物种(通常是但不全是对 CO 或相似配体进行亲核进攻)和一个亲电体反应得到的。在式 11.4 中，从烷基 $\alpha$ 位攫取一个 $H^-$(Fischer 卡宾情况下)或者一个 $H^+$(在 Schrock 卡宾情况下)得到相应卡宾；而在式 11.5 中则用的是一个卡宾前体。式 11.4b 和式 11.5 中的 $L_nM$ 部分在反应过程中必须能够在反应中接受一对额外电子，所以反应物的 $d$ 电子数要小于 18e 或者能够失去一个配体。式 11.3 和式 11.4a 的例子下面就会提及，而式 11.4b 和式 11.5 的例子在 Schrock 卡宾章节中列举。




(11.3)







(11.5)

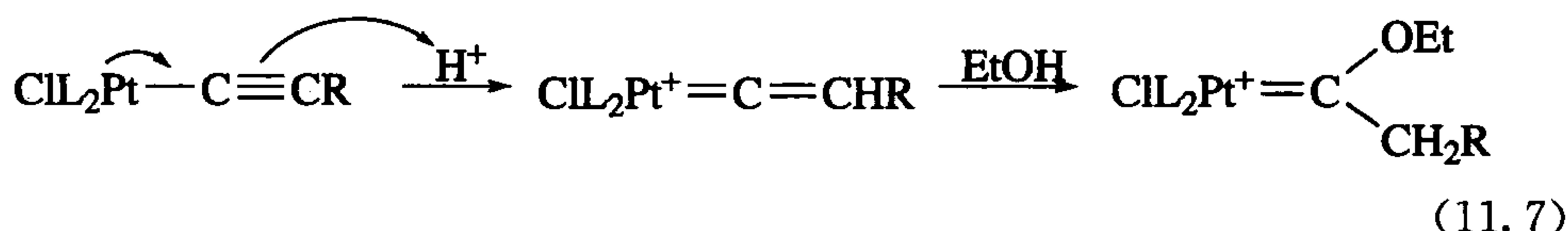
由于异腈化合物对亲核进攻十分敏感，能得到大量含双杂原子的稳定卡宾[3]：




(11.6)

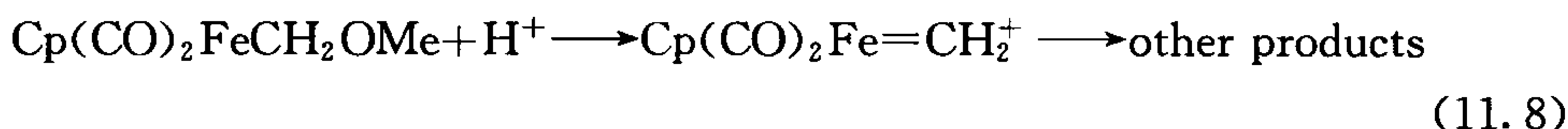
早在 1915 年，Chugaev[4]就得到了这类卡宾化合物，只是由于当时检测方法有限，未能给出正确的结构。炔类化合物 $L_nM—C≡CR$ 由于其典型结构式为

$L_nM^+=C=C^-R$，因此它是出乎意料的强碱。如式 11.7 所示，在醇溶液中，它们能和酸反应生成卡宾，反应可能是通过醇亲核进攻亚烯基阳离子中间体进行的。这种情况下，它的进攻顺序与式 11.3 所示的常见的进攻顺序相反（先 $Nu^-$，后 $E^+$）。



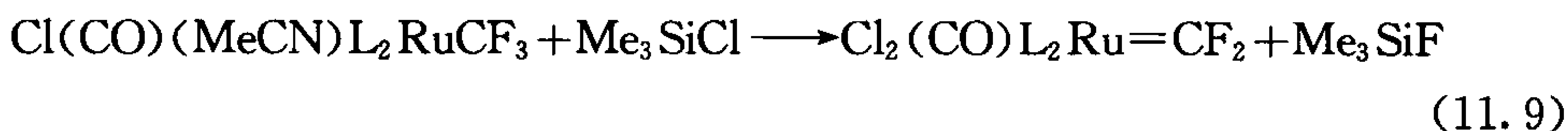
(11.7)

式 11.8 和式 11.9 中列出了烷基配合物（式 11.4a）的亲电攫取反应；式 11.9 的反应是由 Si—F 键的高强度驱动的。



$$Cp(CO)_2FeCH_2OMe+H^+ \longrightarrow Cp(CO)_2Fe{=}CH_2^+ \longrightarrow \text{other products}$$

(11.8)



$$Cl(CO)(MeCN)L_2RuCF_3+Me_3SiCl \longrightarrow Cl_2(CO)L_2Ru{=}CF_2+Me_3SiF$$

(11.9)

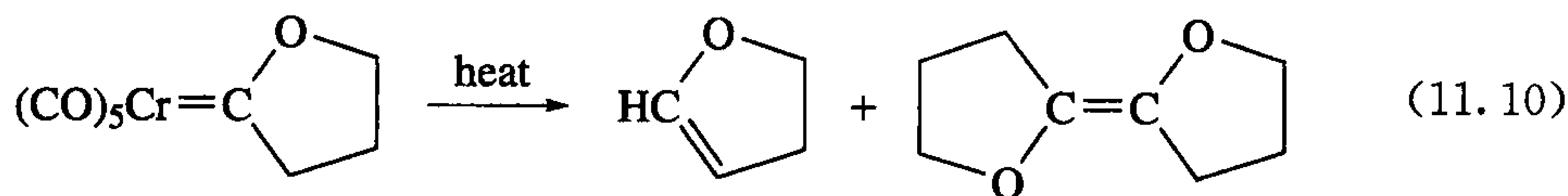
亚烷基有时可由有机卡宾前体如重氮化合物或 1,1-二苯基环丙烯制备[5]。

2. 波谱

$^{13}C$ NMR 对检测卡宾化合物非常有用，因为相对于处在低场的 TMS，去屏蔽的卡宾碳在 200～400ppm 处产生共振。当卡宾碳上有一个质子取代时，共振区间 $\delta$ 值为 +10～+20ppm。

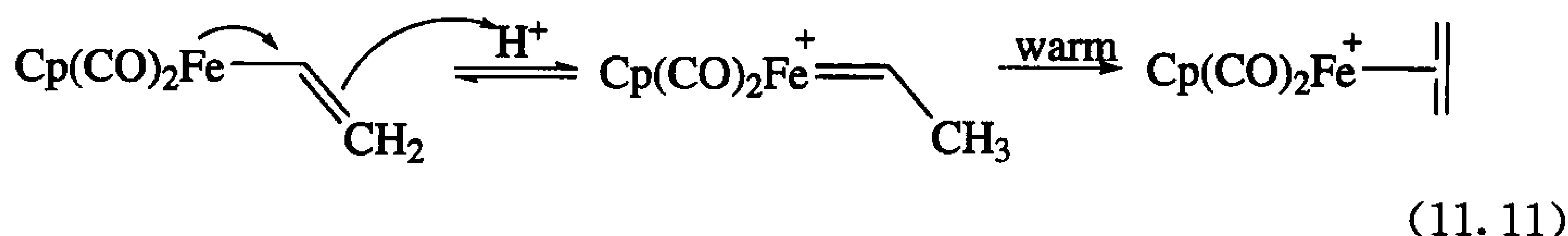
3. 反应

卡宾化合物的热分解通常生成一种或者两种烯烃：一种是经重排生成的，另一种是卡宾二聚（式 11.10）。反应并不经由自由有机卡宾进行，因为没有检测到环丁酮，而已知环丁酮可以由自由卡宾经重排生成。



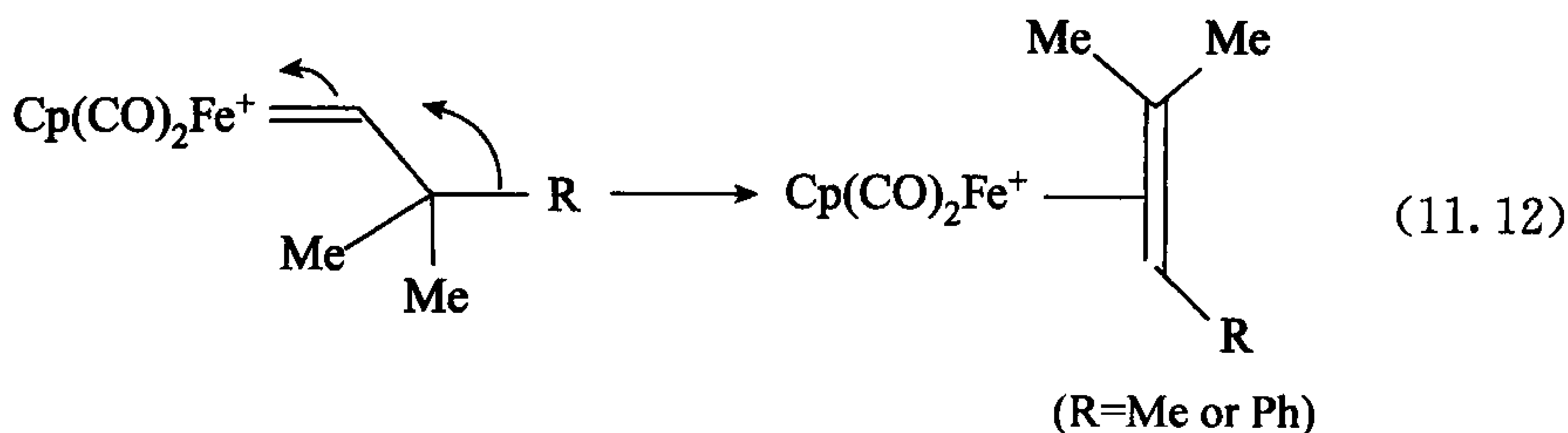
(11.10)

没有杂原子取代的 Fischer 卡宾非常活泼。烯基配合物[6]的质子化是得到这类物质的途径之一（式 11.11）：



(11.11)

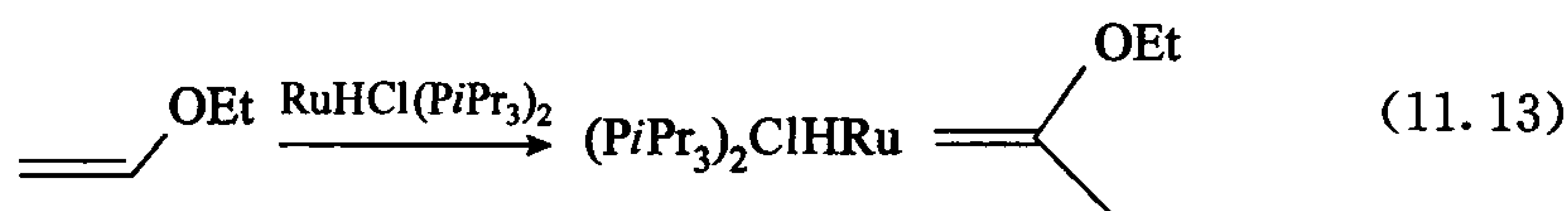
碱的加入引起的亲核取代，逆转了第一步反应，为了生成一种热力学更稳定的烯烃化合物，亚乙基配合物容易发生 $\beta$ 质子的 1,2-迁移。即使卡宾没有 $\beta$-H 也可能是不稳定的。例如，$[Cp(CO)_2Fe=CH—CMe_3]^+$ 和 $[Cp(CO)_2FeCH—CMe_2Ph]^+$ 两者都发生了 1,2-迁移，甲基或苯基分别迁移到缺电子的卡宾碳上(式 11.12)[7]，这个反应类似于碳正离子的 Wagner-Meerwein 重排，缺电子卡宾碳的特性使这个反应进行得很快。



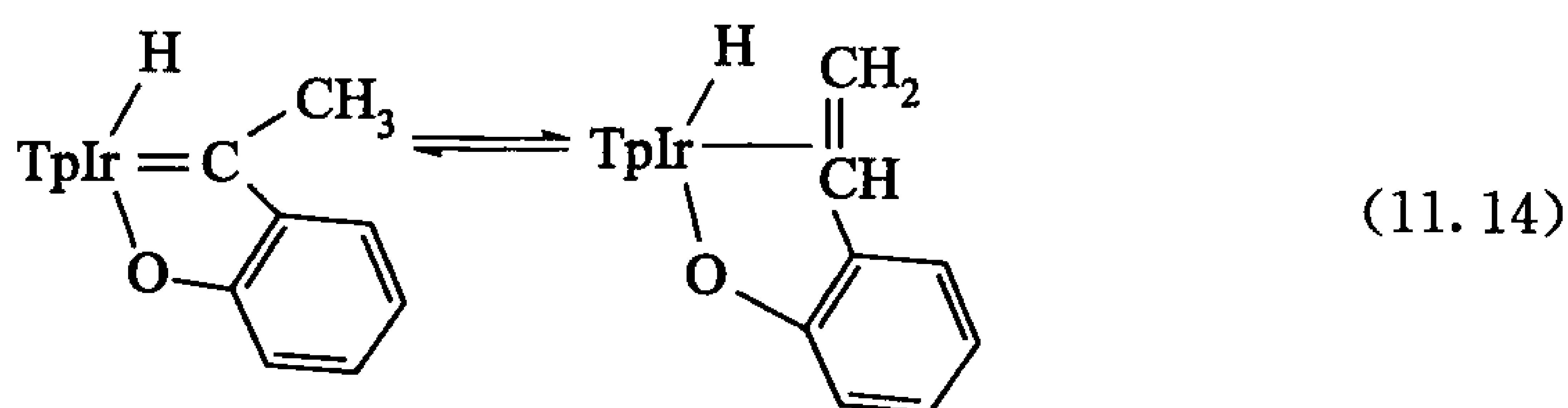
(11.12)

但是$[Cp(Ph_2PCH_2CH_2PPh_2)Fe=CH—CMe_3]^+$ 并不发生重排，可能是因为富电子的膦取代铁后，电子反馈作用增强，从而降低了卡宾碳原子的电荷密度。

当卡宾足够稳定时，烯烃甚至能够重排生成相应的卡宾，即式 11.12 的逆过程，见式 11.13。式 11.14 是烯烃和卡宾之间的平衡[8]。

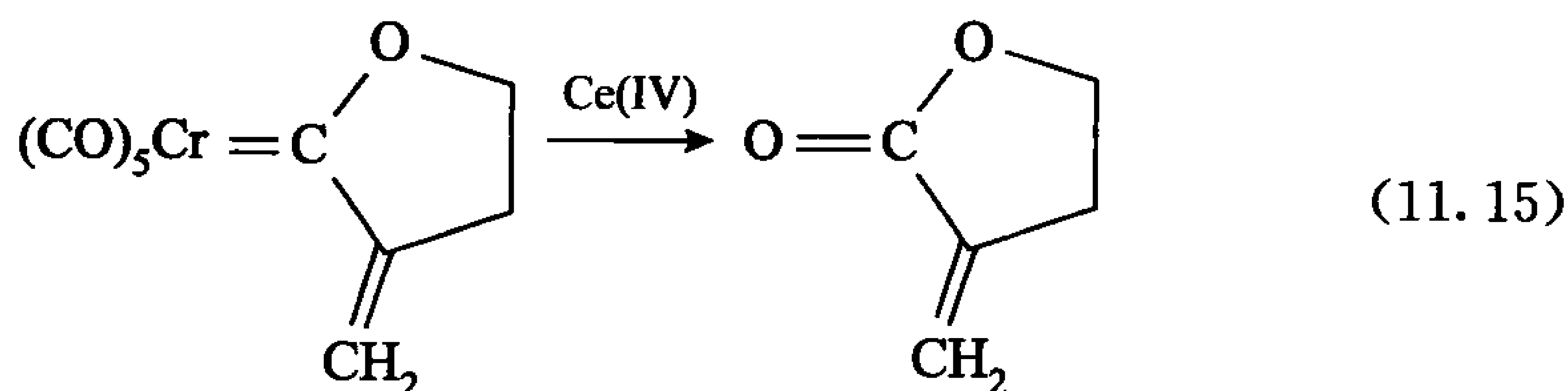


(11.13)



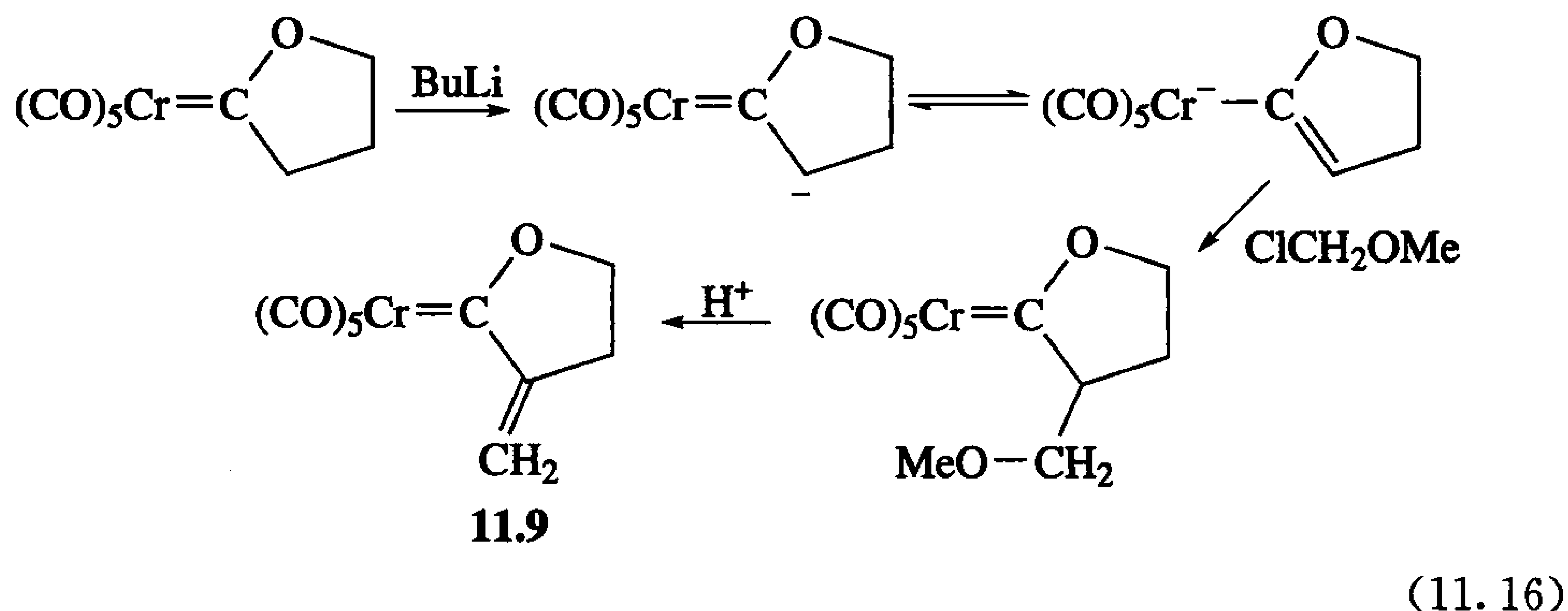
(11.14)

氧化剂能够使卡宾配体发生氧化断裂[9]，反应得到的产物一般是与起始卡宾相对应的酮；所用的氧化剂可以是 Ce(Ⅳ)盐、吡啶 $N$-氧化物或者 DMSO，甚至可以是空气。这种反应不仅可用于合成，也可以用于表征原始卡宾(式 11.15)。



(11.15)

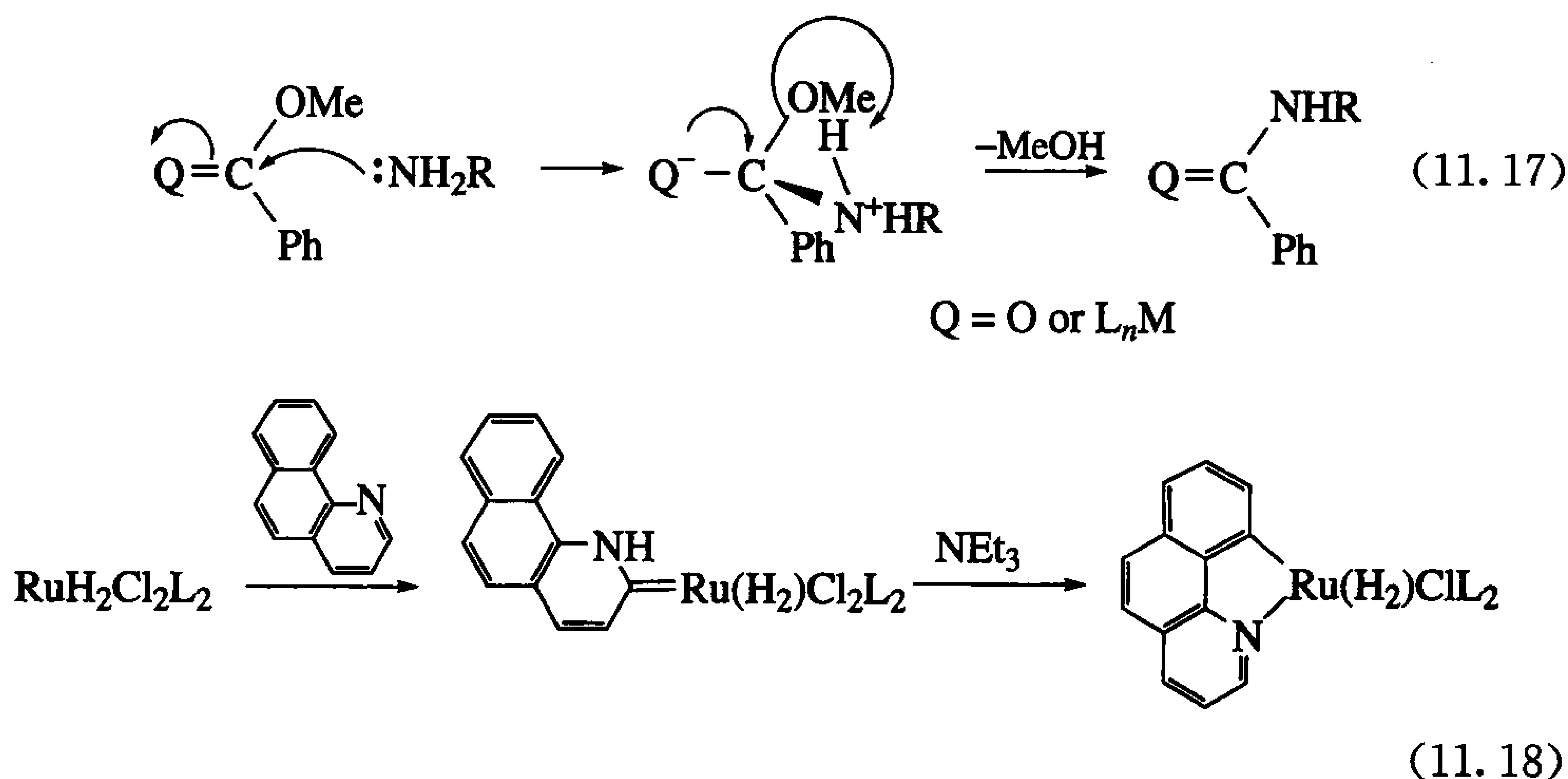
**11.9** 的合成是 Fischer 卡宾另一种有用的反应类型，即通过一种碱，如有机锂试剂，除去金属 $\beta$ 位的 H，产生的负电荷能离域到金属上，从而使其稳定，如式 11.16 所示，阴离子由于其亲电性而能够被烷基化。




(11.16)

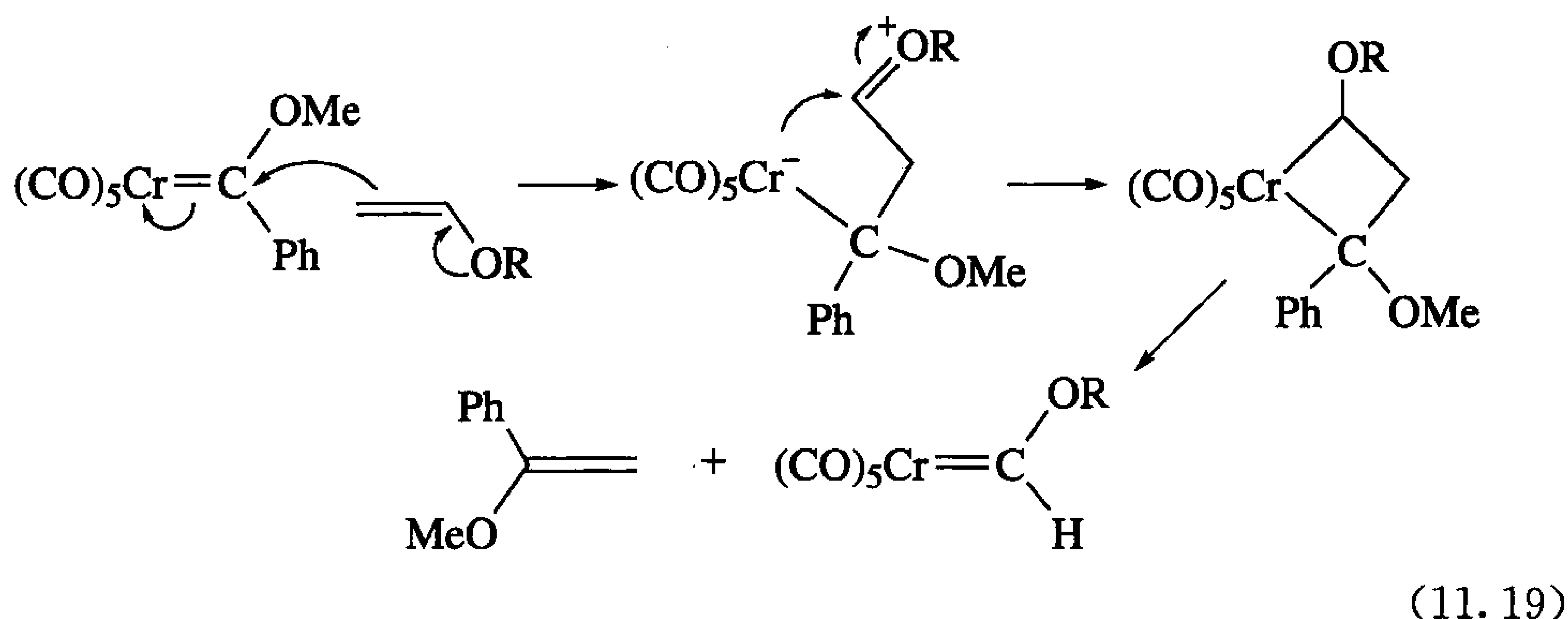
Fischer 卡宾的碳容易受亲核进攻[10]，如式 11.17 所示，氨的进攻得到内盐，而甲醇的离去则产生相应的胺卡宾。假设用氧原子代替 $(CO)_5Cr$，我们可以看到该反应与酯的氨化制备酰胺反应之间的关系。

Esteruelas 及其同事[11]发现：苯并喹啉经历了一个互变异构过程，一个 CH 质子迁移到相邻的 N 上，并和金属结合生成 Fischer 卡宾。脱除 NH 上的质子导致金属发生 1,2-迁移，从 C 原子迁移到 N 原子上。

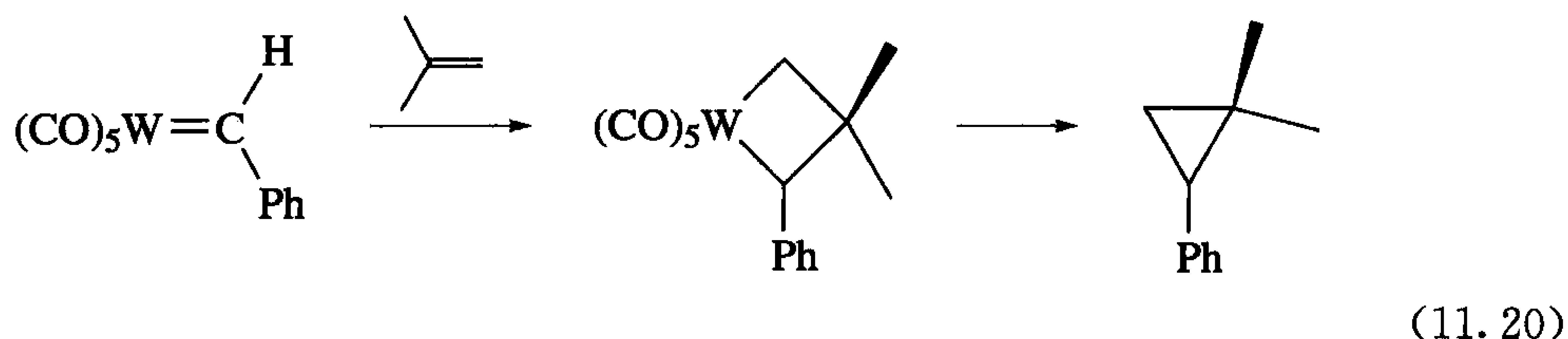



(11.18)

碳亲核体或烯烃的加入会导致环金属配合物的生成，它们能分解生成卡宾和烯烃（式 11.19），或者发生还原消除得到环丙烷（式 11.20）。烯烃和卡宾生成环金属化合物是烯烃复分解的重要反应（见 11.4 节）[5]。

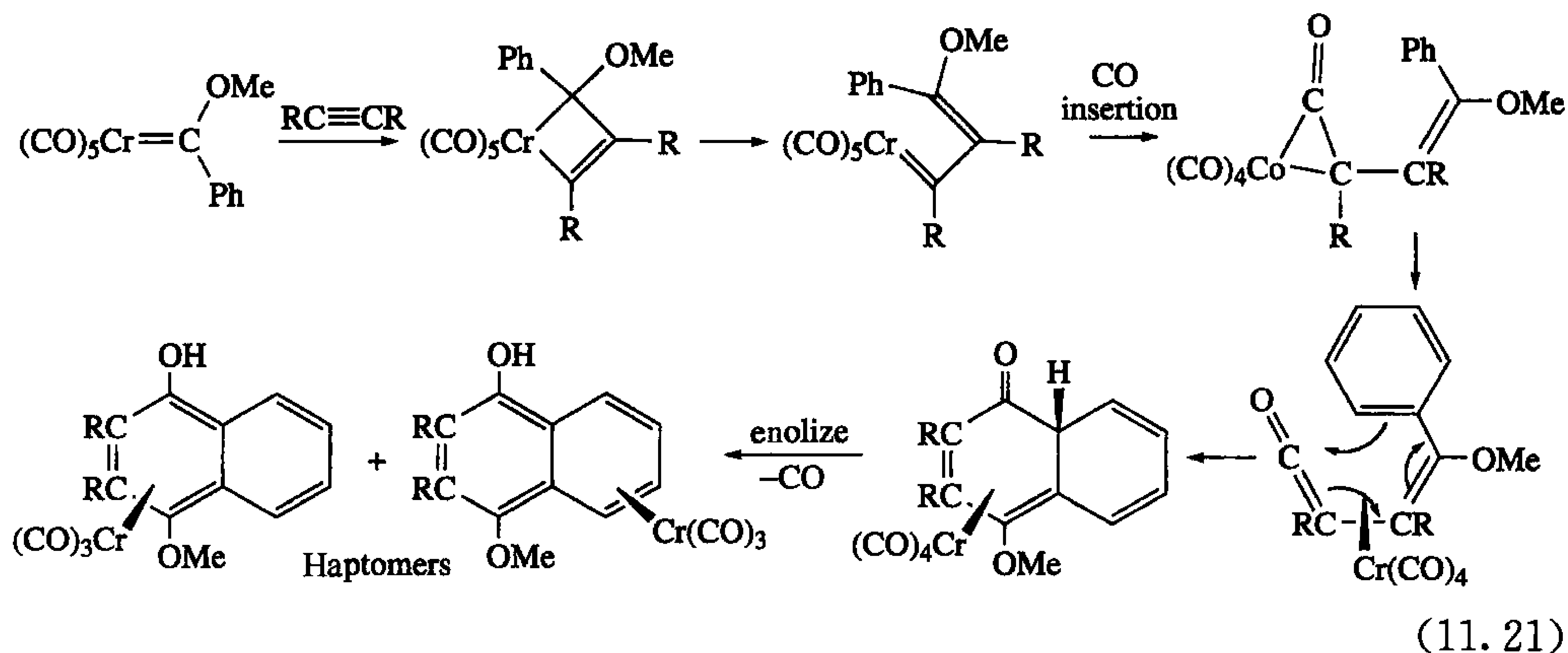



(11.19)




(11.20)

卡宾和炔烃反应生成金属环丁烯，但是它通常会发生重排。式 11.21 列出了合成萘酚的 Dötz 反应[12]，需要注意的是式中有两个萘酚结合体生成。

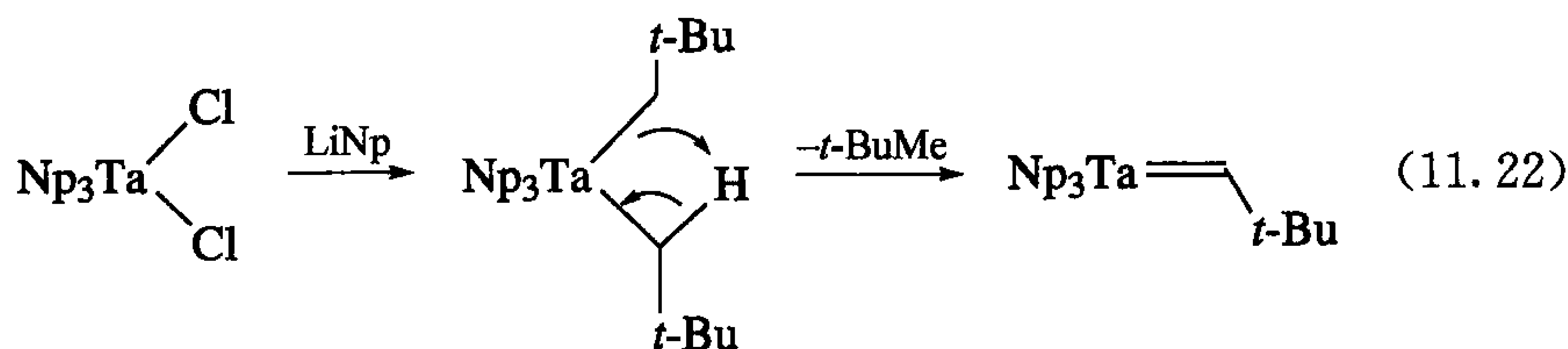



(11.21)

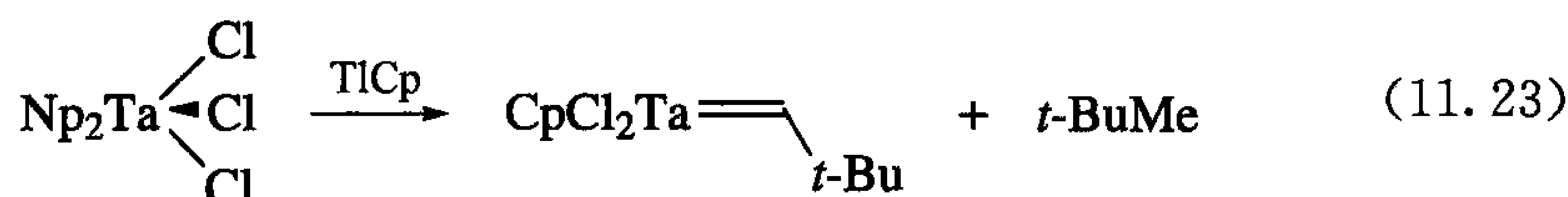
### 11.1.3　Schrock 卡宾

高价金属烷基配合物，特别是前过渡金属，能通过攫取 $\alpha$ 位 C 上的质子形成亲核的 Schrock 卡宾[2]。首个高价卡宾是在试图通过 $TaNp_3Cl_2$ 和 $LiNp^*$ 的反应合成 $TaNp_5$（Np＝—$CH_2CMe_3$，或称为新戊基）的过程中意外得到的。事实上，反应得到的产物是 $Np_3Ta=CH(t\text{-}Bu)$（式 11.22）。这一反应可能经由 $TaNp_5$，通过一个 Np 配体攫取另一个配体 $\alpha$ 位的质子释放出一分子新戊烷（反应可能是经过一个抓氢的过程）。当 $R=Me_3SiCH_2$ 时，$TaR_5$ 中间体在 −80℃时能通过分离得到。

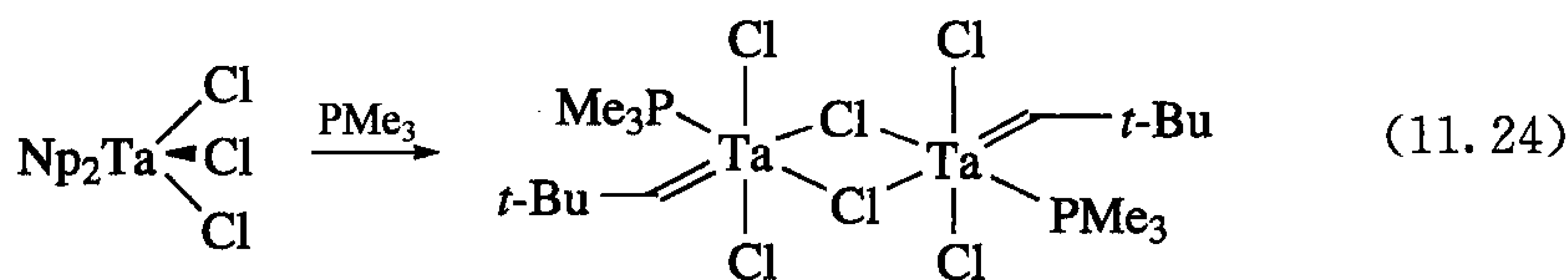
发生上述 α 消除的条件之一就是分子空间结构要拥挤。例如，$Np_2TaCl_3$ 的一个卤原子被 Cp 取代后，其空间结构就大到能够发生 α 消除（式 11.23）；类似地，加入 $PMe_3$ 也能发生 α 消除反应（式 11.24）[2]。对于相应的苄基化合物则要求有一个体积更大的五甲基环戊二烯 Cp*（式 11.25），或两个平面的环戊二烯 Cp 基团才能发生上述反应（式 11.26）。



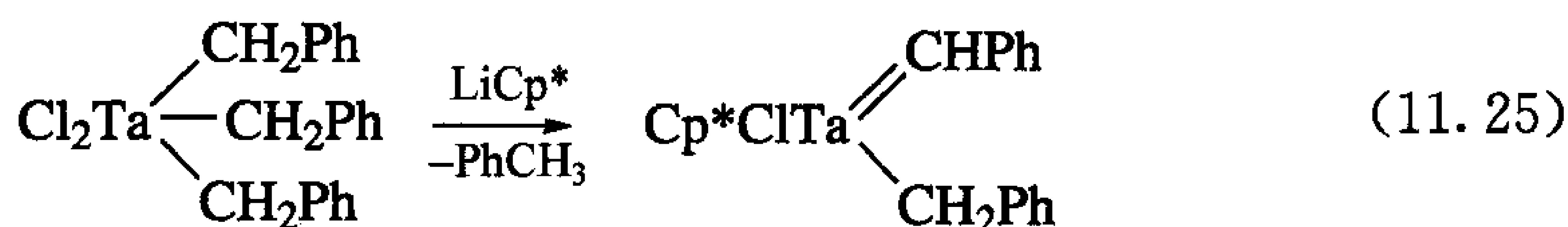
(11.22)



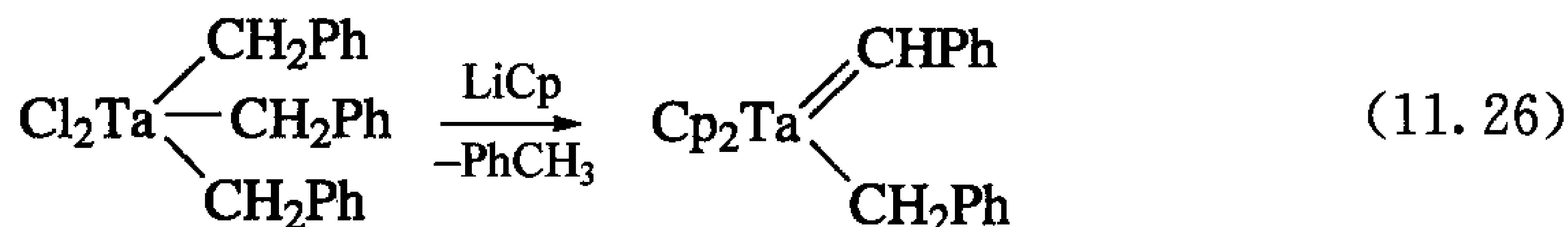
(11.23)



(11.24)

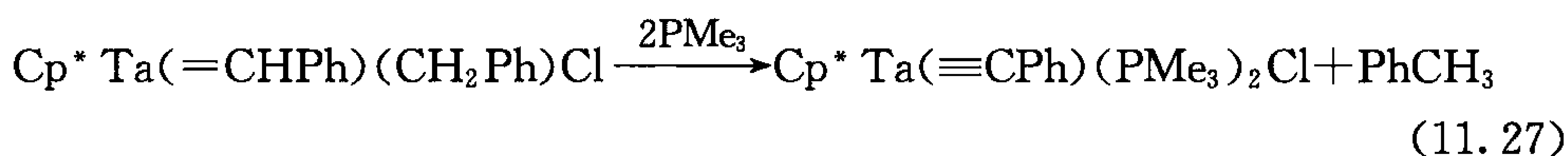


(11.25)



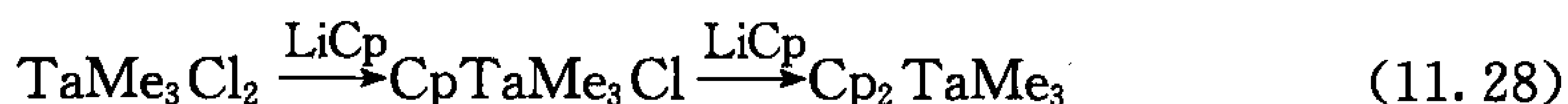
(11.26)

通过引入两个 $PMe_3$ 配体，苯烯化合物经 α 氢反应生成一个苯炔化合物（式 11.27）。

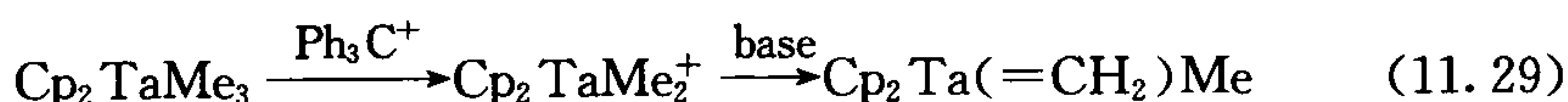


$$Cp^*Ta(=CHPh)(CH_2Ph)Cl \xrightarrow{2PMe_3} Cp^*Ta(\equiv CPh)(PMe_3)_2Cl + PhCH_3 \quad (11.27)$$

甲基对空间的需求很小，所以在相同条件下这类化合物不发生 α 氢消除反应（式 11.28）。合成亚甲基化合物需要强碱对甲基化合物进行去质子化，上述反应可以通过使甲基配合物带正电荷来活化甲基，从而使反应能够进行。式 11.29 所示为通过亲电进攻脱掉一个 $Me^-$ 来实现这种活化。需要注意的是：如果这是一个低价金属，通过亲电的 $Ph_3C^+$ 使 $H^-$ 脱离，则可能生成一个亲电（Fischer）甲烯化合物。



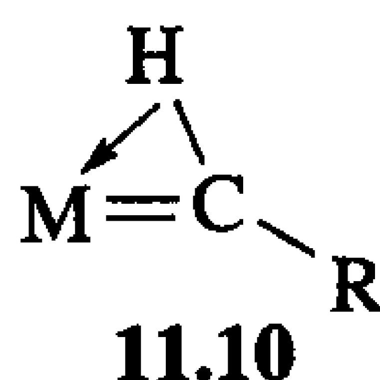
$$TaMe_3Cl_2 \xrightarrow{LiCp} CpTaMe_3Cl \xrightarrow{LiCp} Cp_2TaMe_3 \quad (11.28)$$



$$Cp_2TaMe_3 \xrightarrow{Ph_3C^+} Cp_2TaMe_2^+ \xrightarrow{base} Cp_2Ta(=CH_2)Me \qquad (11.29)$$

1. 结构和波谱

很少有前过渡金属配合物的外层电子是18e，如 $TaMe_3Cl_2$ 就是10e；而这对于高氧化态金属是比较常见的，特别是高价态前过渡金属，因为它们的 $d$ 轨道不如低价态前过渡金属或后过渡金属的 $d$ 轨道稳定（见第15章）。由于卤原子的孤电子对能向金属的空 $d_\pi$ 轨道给电子，而烷基金属化合物的C—H键可能存在“抓氢键”（agostic）作用，这些作用都能够增加金属的 $d$ 电子数。电子数小于18e的Schrock卡宾配合物通常都存在有“抓氢键”作用的C—H键。这种情况下，卡宾碳上的氢原子向金属原子方向弯曲，C=M键长变短而C—H键长变长(**11.10**)。而后过渡金属的 $d_\pi$ 轨道通常是饱和的18e结构，一般没有“抓氢键”作用。




**11.10**

有“抓氢键”作用的卡宾碳上质子的 $^1H$ NMR谱的化学位移向高场移动，C、H的偶合常数变小，同时红外谱图的振动频率 $\nu$(C—H)也变小。18e卡宾化合物中，卡宾碳上的氢原子没有“抓氢键”作用，它们的化学位移 $\delta$ 通常出现在12ppm，偶合常数 $J$(C,H)为105～130Hz；而在电子数少于18e的配合物中，其化学位移的 $\delta$ 值能达到高场 $-2$ppm处，偶合常数 $J$(C,H)为75～100Hz。同时红外谱图中 $\nu$(C—H)的数值表明C—H键变弱。例如，$CpTa\{CH(t\text{-}Bu)\}Cl_2$ 的 $\nu$(C—H)为 $2510cm^{-1}$。晶体结构显示M=C—R的键角能打开至175°，而M=C—H的键角则缩小至78°。M=C双键的键长总是较短的（比M—C单键短至少0.2 Å），对电子数小于18e的化合物来说，其M=C双键键长甚至更短。含氧基和亚烷基化合物 $Cl_2(Pet_3)_2W(=O)(=CHCMe_3)$ 中亚烷基的扭曲要小很多，可能是由于氧原子上的孤对电子碱性更强，与C—H键的成键电子对相比，氧的孤对电子更容易和金属结合。

$Cp_2Ta(CH_2)Me$（中子衍射）的结构显示，亚甲基空间取向并不像预期的那样，从空间位阻角度考虑，$CH_2$ 应该处于分子镜面上，而实际上亚甲基与分子镜面接近垂直(88°)，氢原子取代基和Cp方向一致。任何时候当我们看到这种反空间位阻效应出现时，通常都是电子因素在起作用。对化合物 $Cp_2Ta(CH_2)Me$ 来说，$CH_2$ 基团充满电子的 $p_z$ 轨道和金属原子的一个空轨道有相互作用。由于这些空轨道在分子的镜平面上(5.4节)，固定了 $CH_2$ 的取向（图11.2)。对于较大的CHR亚烷基，其空间取向和 $CH_2$ 相比只有轻微的偏离，导致两个Cp基团不等价。$^1H$ NMR谱图能够显示这种不等价性，但当温度升高时，两个Cp基团又变等

价了。我们假设这个连续渐进的过程是绕着 M=CHR 键旋转的，在转化过程中，亚烷基可能在镜平面上，和金属没有 $\pi$ 键相互作用。从数据推导出的 $\Delta G^{\ominus}$为 25 kcal/mol，由此可大致评估 Ta ═C$\pi$ 键的强度。

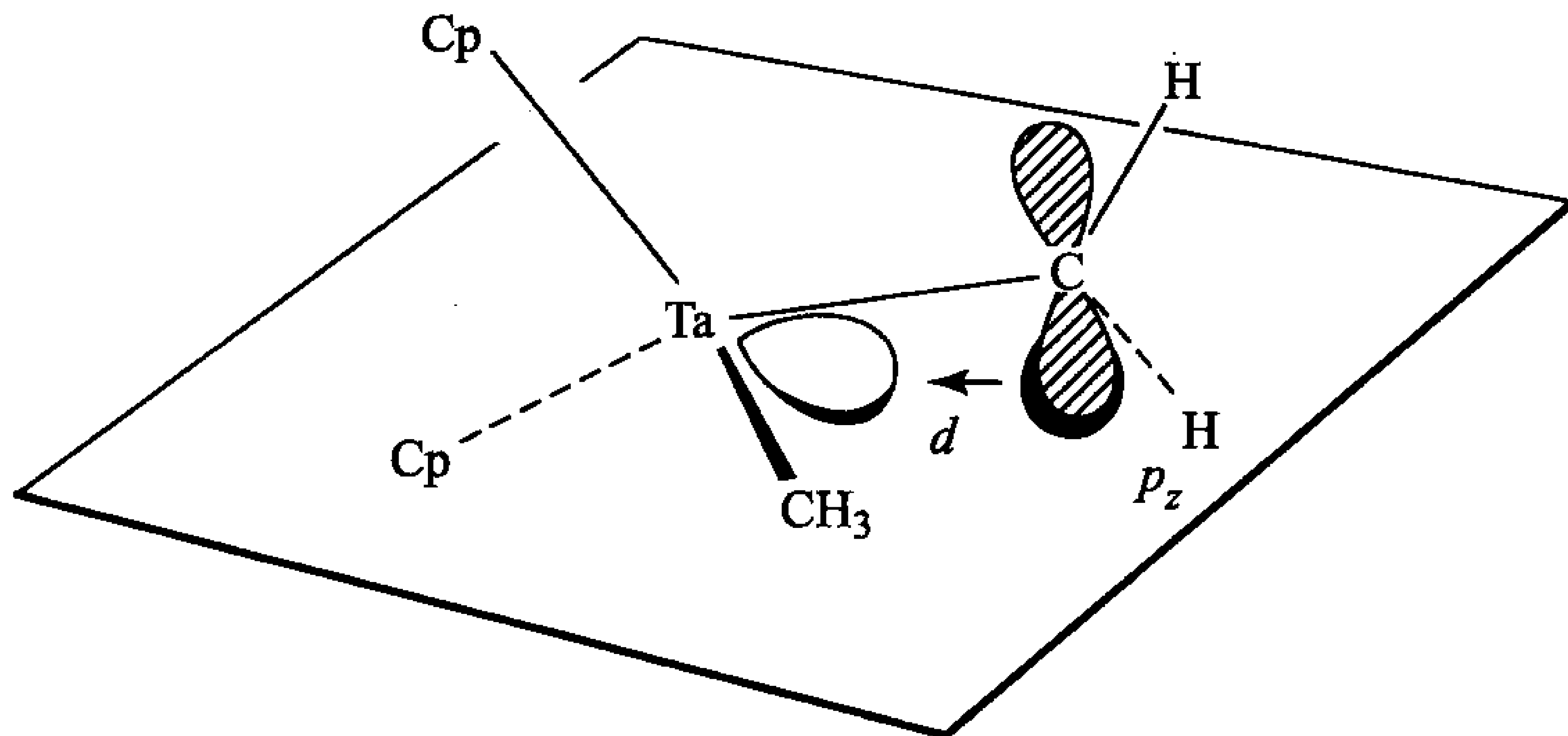
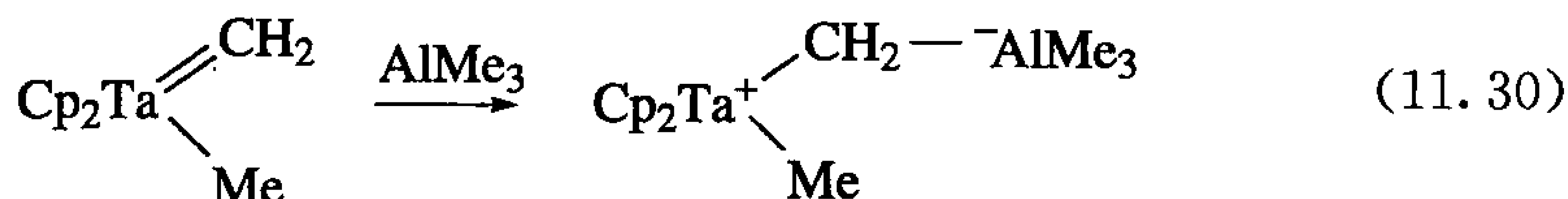



图 11.2　$Cp_2Ta(CH_2)Me$ 中亚甲基在空间结构上的方向与我们所预测的相反，如图所示，方向是由 C($p_z$)和金属 $d$ 轨道重叠控制的。轨道填充的方式遵循 $CH_2^-$ 的模式

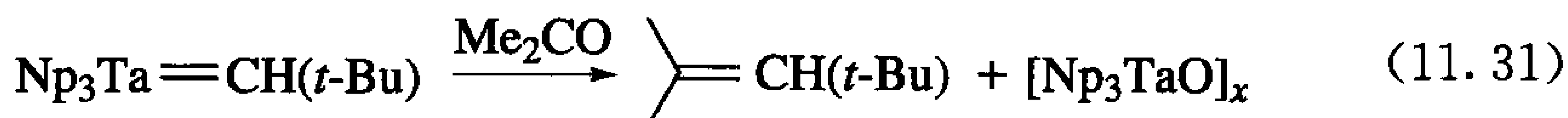
2. 反应

Schrock 卡宾的反应显示了它们的亲核性。例如，它们对 Lewis 酸 $AlMe_3$ 会形成诱导：



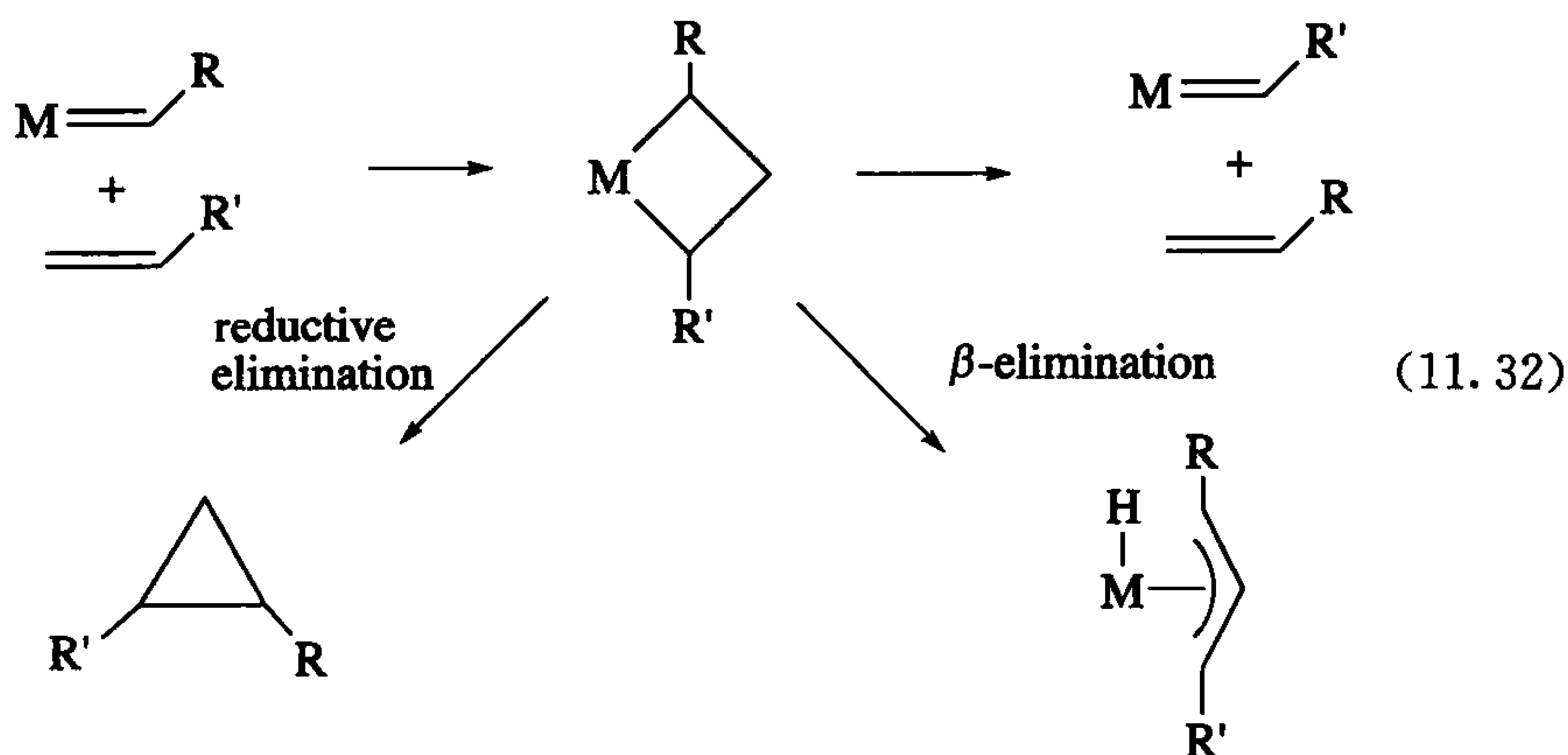
$$Cp_2Ta(=CH_2)(Me) \xrightarrow{AlMe_3} Cp_2Ta^+(CH_2—^-AlMe_3)(Me) \tag{11.30}$$

它们还能像 Witting 试剂($Ph_3P=CH_2$)一样与酮反应(式 11.31)：

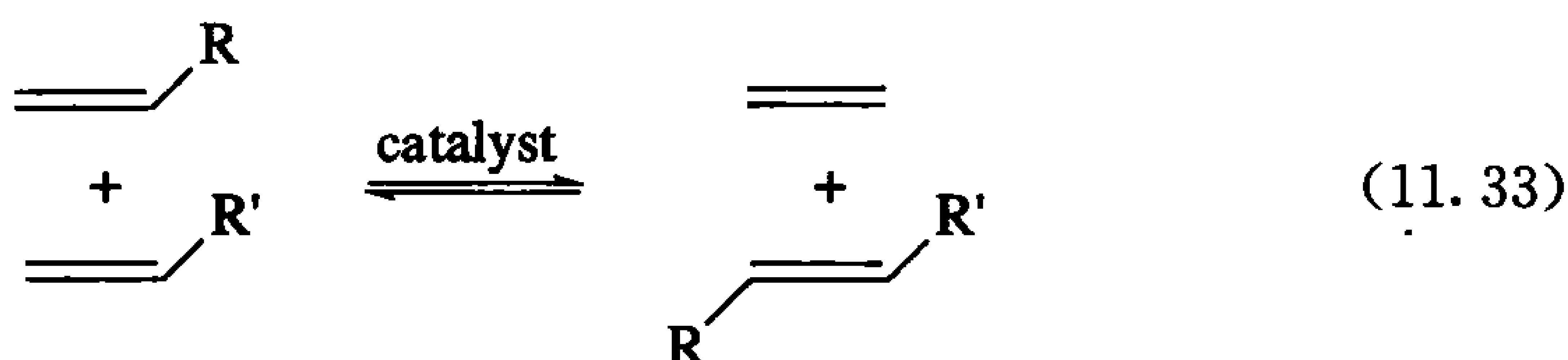


$$Np_3Ta═CH(t\text{-Bu}) \xrightarrow{Me_2CO} Me_2C═CH(t\text{-Bu}) + [Np_3TaO]_x \tag{11.31}$$

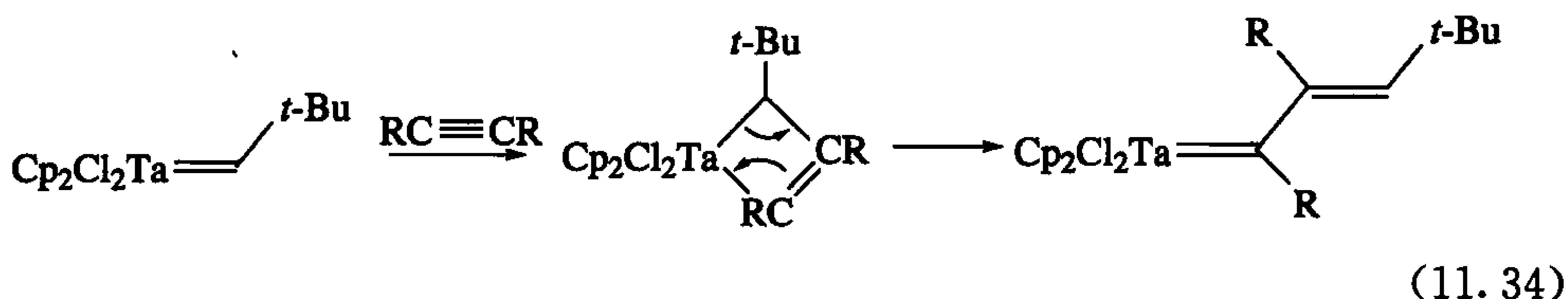
在它最重要的反应中，烯烃和卡宾反应生成环金属。烯烃可能只是先和金属瞬时配位，然后卡宾碳进攻配位的烯烃从而得到产物。环金属能以 3 种方式分解(式 11.32)：一是发生生成烯烃和卡宾的逆反应；二是还原消除生成环丙烷，三是经 $\beta$ 消除生成烯丙基氢化物。其中，第一条路线是最主要的。当 RCH=$ML_n$ 配合物遇到过量的烯烃时，它可能在自身和烯烃间交换亚烷基(RCH=)，最终结果是亚烷基被存在的烯烃催化交换。这个烯烃复分解反应的机理[5](式 11.33)已经被证明，它在有机和聚合化学方面都有广泛的应用，这在 14.2 节和 12.2 节中有详细说明。炔与它反应则会生成金属环丁烷，它能发生如式 11.34 所示的重排。




(11.32)



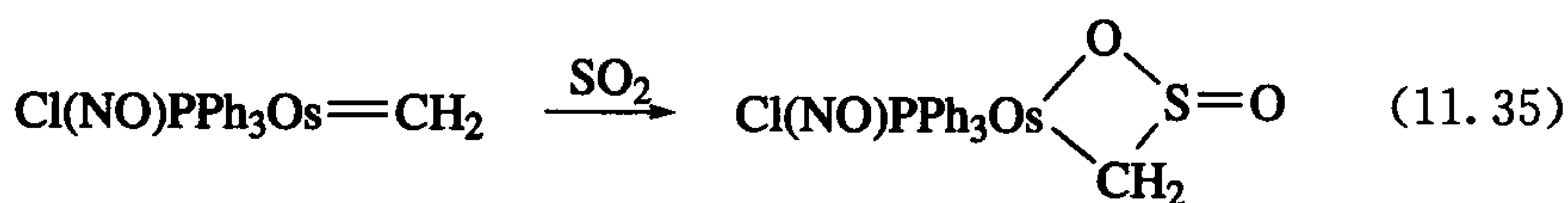

(11.33)



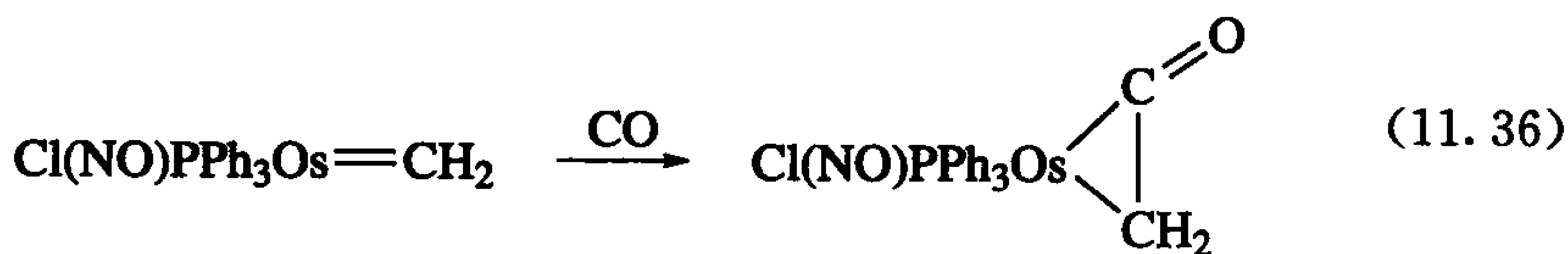

(11.34)

### 11.1.4　介于 Fischer 和 Schrock 卡宾之间的中间体[13]

式 11.35 和式 11.36 所示的锇配合物中有一个卡宾，这个卡宾中间体的特点介于 Fischer 卡宾和 Schrock 卡宾的极端形式之间，因为它既能和亲电物质[如 $SO_2$(式 11.35)或 $H^+$]又能和亲核物质[如 CO(式 11.36)或 CNR]反应。根据我们的键合图，这是合理的。Os 有 $\pi$ 给电子配体(Cl)和 $\pi$ 受电子配体(NO)，金属处于中间氧化价态[我们把这个卡宾当成 L 时是 Os(Ⅱ)，当成 $X_2$ 时是 Os(Ⅳ)]，并且卡宾碳有非 $\pi$ 电子给体取代基(H)。



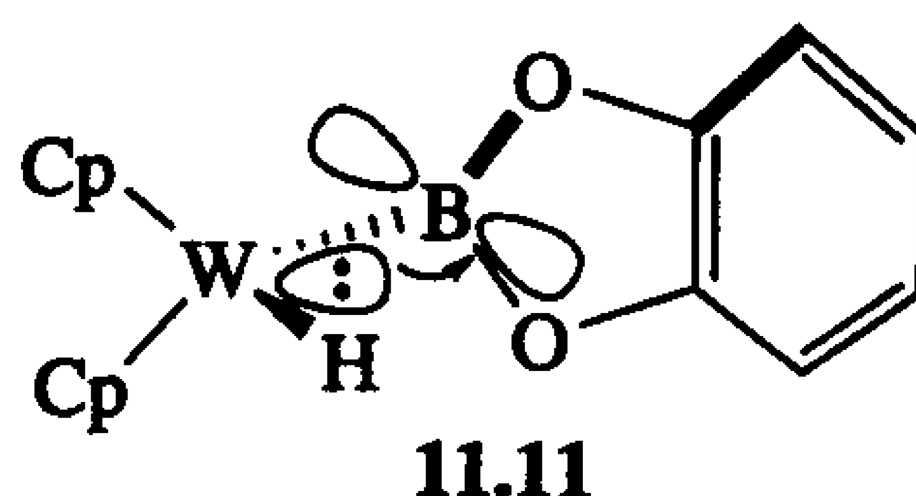

(11.35)




(11.36)

### 11.1.5　硼配合物[14]

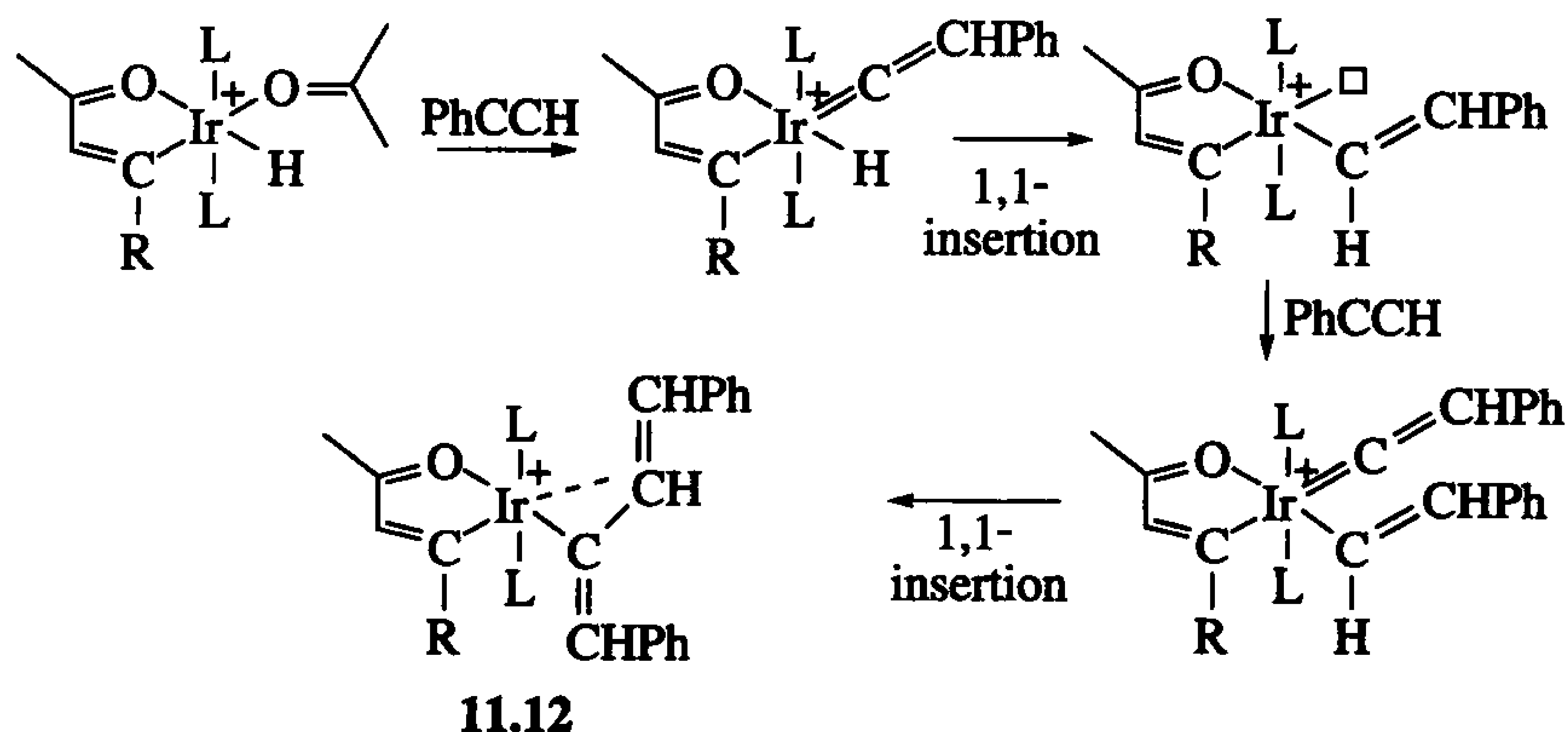
$BR_2^-$ 和 $CR_2^-$ 是等电子的，有几个硼配合物现已被分离出来，包括 $Cp_2WH(B\{cat\})$、$CpFe(CO)_2(B\{cat\})$（cat 为儿茶酚{**11.11**}）和 $RhHCl(B\{cat\})(PPh_3)_2$，它们是在 Wilkinson 催化剂下 H—B(cat)氧化加成得到的产物之一。就像在卡宾中一样，M=B 重建似乎是存在的。例如，在 $Cp_2WH(B\{cat\})$中，B(cat)基团以最小立体位阻的构型排列。如 **11.11** 所示，B 上空的 *p* 轨道能与金属上充满的 *d* 轨道形成 π 键。然而，这个 π 键没有卡宾中的 π 键强，因为 NMR 图谱显示 B(cat)基团旋转速度非常快。




**11.11**

### 11.1.6　联烯

联烯配体 M=C=CHR 也是一种具有中间体特征的卡宾，它很容易由末端炔烃(terminal acetylenes)通过 H 原子的 1,2-迁移生成[15]。尽管没有杂原子，与 Schrock 亚烷基相比，与卡宾碳相邻的双键明显地稳定了联烯。联烯很容易发生插入反应：式 11.37 列出了一种情况，随着 M—H 的插入，发生了两次炔到联烯的重排反应，最终产物 **11.12** 是由进一步的联烯插入形成的，它是五配位的，它通过与乙烯碳（虚线）形成弱键而稳定[16]。




(11.37)

## 11.2 卡　拜[17]

金属卡拜配合物 M≡CR 虽然也有 Fischer 卡拜和 Schrock 卡拜的极端形式，但是它们的区别没有卡宾那么明显。在只形成一个键的情况下，自由卡拜可以认为是双线态的 Fischer 形式和四线态的 Schrock 形式(图 11.3a)。一个双线态卡宾因 *sp* 孤对电子而成为一个 2e 电子给体，可形成一个额外的共价 $\pi$ 键(图 11.3b)。碳上的一个 *p* 轨道是空的，能够接受填满电子的 M($d_\pi$)轨道的给电子反馈。由此，我们就有了一个 LX 配体，在共价键模式下为 3e(离子模式为 4e)。一个四线态卡宾能与有三个未成对电子的金属形成三个共价键，生成一个 $X_3$ 配体(图 11.3c)；这种共价键模式也是一个 3e 配体(离子模式为 6e)。

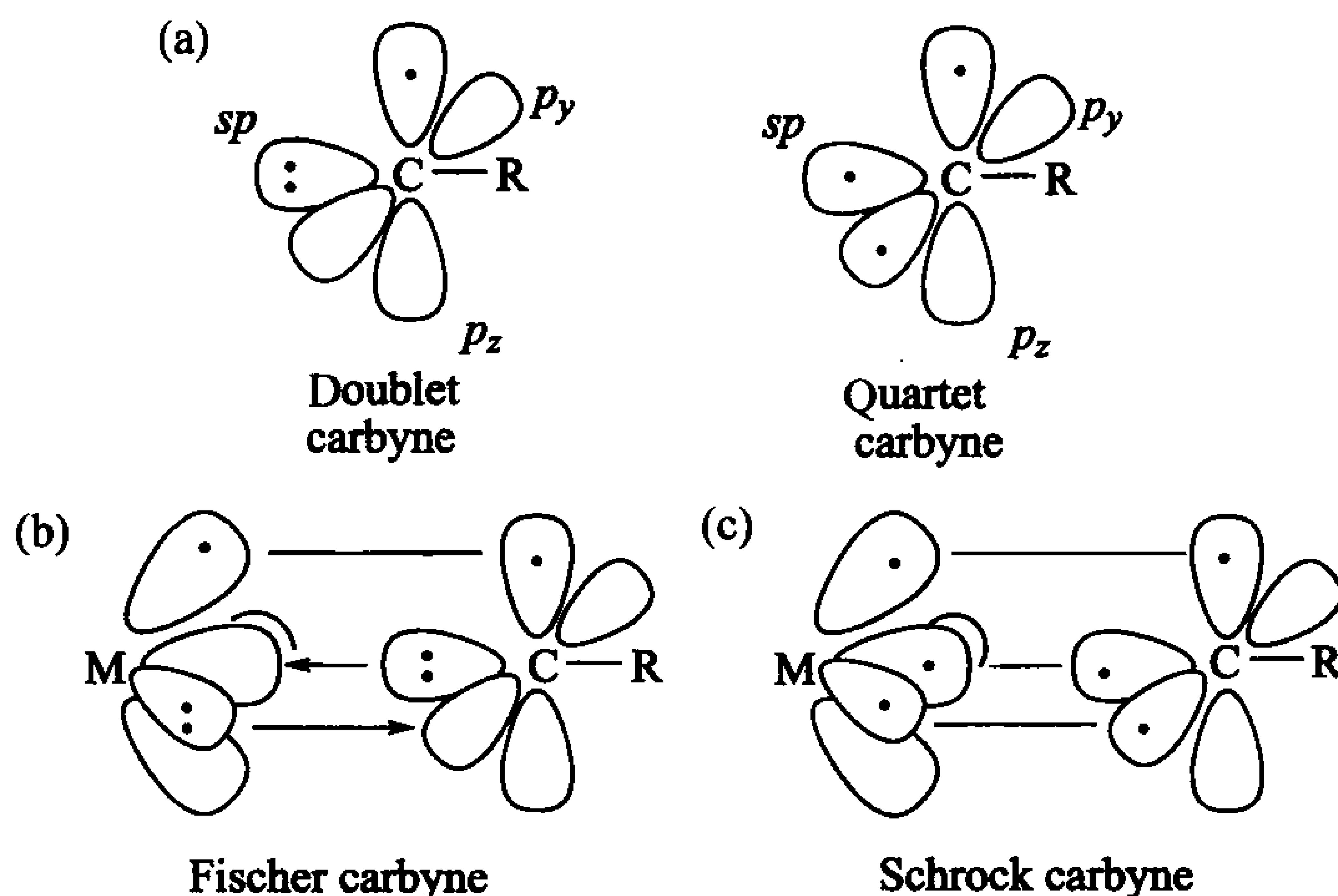



图 11.3　双线态和四线态形式的卡拜(a)可以认为是 Fischer(b)和 Schrock(c)卡拜配合物的母体

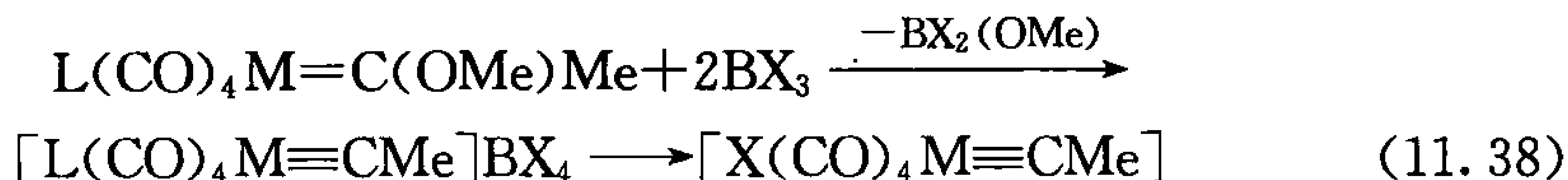
另一个常用的模型是把 Fischer 卡拜当成键合在两个 M($d_\pi$)轨道弱反馈作用 $L_nM^-$ 上的 $CR^+$。与 Fischer 卡宾类似，这就使碳原子上带有部分净正电荷。按照此结构模式，当存在非常强的给电子反馈时，Fischer 卡宾将转变为碳上带有部分净负电荷的 Schrock 卡宾。

氧化态的归属取决于卡拜的类型。例如，Fischer 卡拜 $Br(CO)_4W≡CR$ 被认为是 W(Ⅱ)，Schrock 卡拜 $Br_3L_2W≡CR$ 被认为是 W(Ⅳ)。在中间情况下，价态无法确定。

### 11.2.1　合成

Fischer 利用甲氧基甲基卡宾的亲电脱甲氧基反应于 1973 年首次制得了卡拜

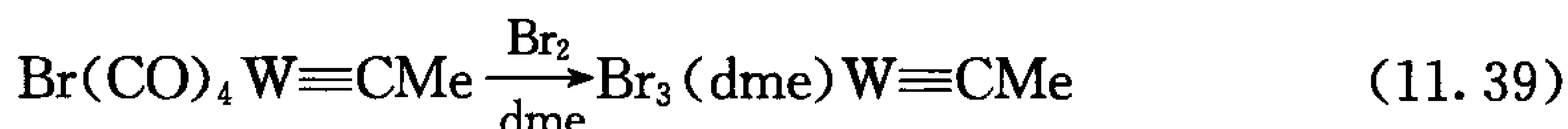
配合物(式 11.38)。



$$L(CO)_4M{=}C(OMe)Me + 2BX_3 \xrightarrow{-BX_2(OMe)} [L(CO)_4M{\equiv}CMe]BX_4 \longrightarrow [X(CO)_4M{\equiv}CMe] \quad (11.38)$$

如果 L 是 CO,则卤离子(Cl、Br 或 I)将取代阳离子配合物中间体中处于卡拜对位的 CO,这表明卡拜有较强的反位效应。如果 L 是 $PMe_3$,则阳离子配合物就是最终产物。

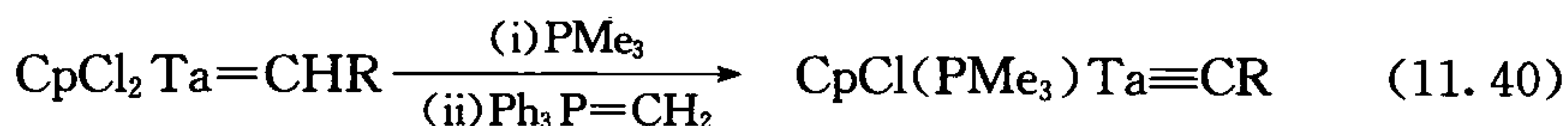
通过小心控制氧化反应,Mayer 和 McDermott[18]已经能够从 Fischer 卡拜上去掉羰基配体而生成 Schrock 卡拜,从而使这两种类型的卡拜有了直接的联系。这也使我们能够合成带有取代基的 Schrock 卡宾和卡拜,而不仅仅局限于那些用标准方法合成的卡宾和卡拜。在式 11.39 中,我们可以认为 $Br_2$ 把金属氧化使其升高了两个价态。相对于碳的 $p$ 轨道,这就使 $d_\pi$ 轨道稳定性降低,从而改变了 M—C 多重键的极性。这里需要注意,协同配体是如何由 W(Ⅱ)起始物中的软羰基配体变成 W(Ⅵ)产物中刚性 dme 配体的。这里的 Schrock 卡拜几乎总是 $d^0$ 电子组态(把卡拜当成 $X_3$ 配体计算电子数)。



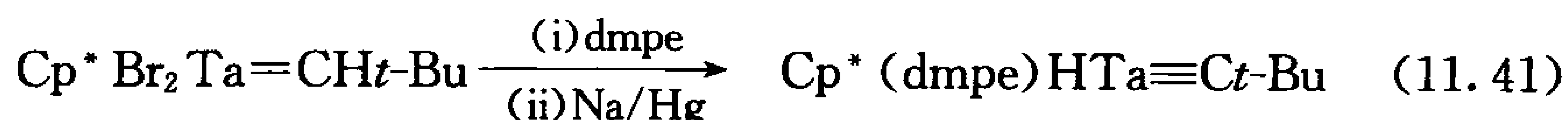
$$Br(CO)_4W{\equiv}CMe \xrightarrow[dme]{Br_2} Br_3(dme)W{\equiv}CMe \quad (11.39)$$



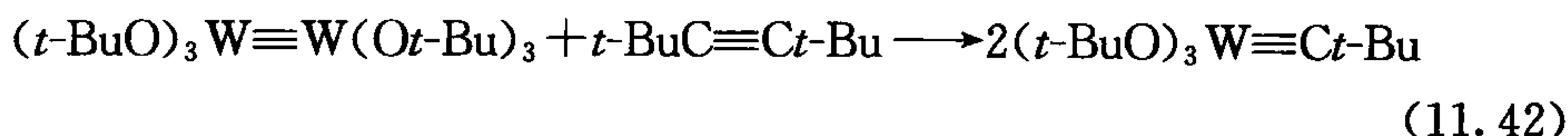
此外,Schrock 卡拜可以由 $\alpha$-CH 的去质子化制得(式 11.40);也可以经过一个从 C—H 键有效地氧化加成到金属原子上的 $\alpha$ 消除的过程(式 11.41);或者在极少数情况下,可通过一个极不寻常的复分解反应制备卡拜(式 11.42),当其中的配体不是叔丁氧基时,该反应不能发生。这说明不同反应途径对金属原子的电子和空间环境的敏感程度不同。MeCN 也能以同样的方法断裂成一个卡拜和一个氮化物$(t\text{-BuO})_3W{\equiv}N$。这一反应可以认为是使氧化态升高三个价态的叁键双核上的氧化加成反应。



$$CpCl_2Ta{=}CHR \xrightarrow[(ii)Ph_3P{=}CH_2]{(i)PMe_3} CpCl(PMe_3)Ta{\equiv}CR \quad (11.40)$$



$$Cp^*Br_2Ta{=}CHt\text{-}Bu \xrightarrow[(ii)Na/Hg]{(i)dmpe} Cp^*(dmpe)HTa{\equiv}Ct\text{-}Bu \quad (11.41)$$



$$(t\text{-BuO})_3W{\equiv}W(Ot\text{-Bu})_3 + t\text{-BuC}{\equiv}Ct\text{-Bu} \longrightarrow 2(t\text{-BuO})_3W{\equiv}Ct\text{-Bu} \quad (11.42)$$

### 11.2.2　结构和谱图

卡拜配体是线性的,为 $sp$ 杂化轨道,M≡C 叁键键长非常短(第一过渡系金属,1.65～1.75 Å;第二和第三过渡系金属,1.75～1.90 Å)。$^{13}$C NMR 显示卡拜碳

的特征共振在低场＋250～＋400 ppm。

### 11.2.3　反应

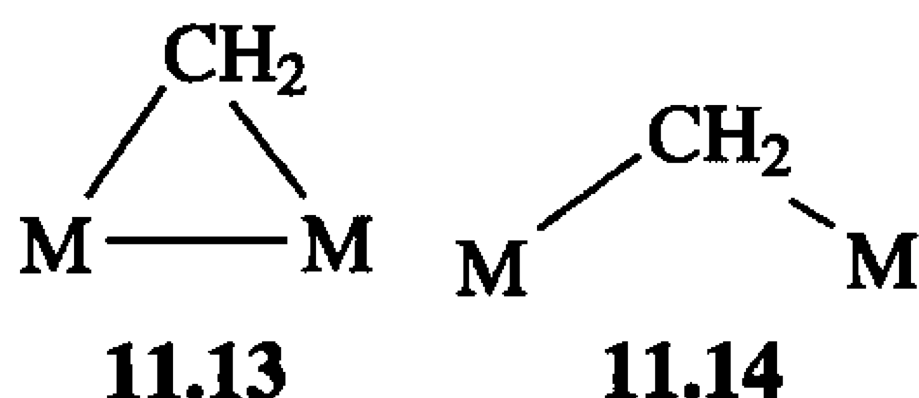
一个卡拜可以和另一个卡拜结合生成一个炔或炔的配合物[19]。例如，$Br(CO)_4Cr{\equiv}CPh$ 和 Ce(IV)反应生成自由的 $PhC{\equiv}CPh$。Fischer 系列的卡拜碳是亲电的，易受到亲核进攻[20]。例如，它易被 $PMe_3$、吡啶、RLi 或异腈(＝Nu)亲核进攻生成 $L_nM{=}CR(Nu)$类型的卡宾。也可能由亲核试剂进攻 $L_n(CO)M{\equiv}CR$ 上的金属生成烯酮配合物 $L_n(Nu)M(\eta^2\text{-}OC{=}CR)$ 或 $L_n(Nu)_2M(\eta^1\text{-}OC{=}CR)$。而 Schrock 卡拜是亲核的，易遭受亲电进攻。例如，$(t\text{-}BuO)_3W{\equiv}C(t\text{-}Bu)$和 HCl 反应会生成$(t\text{-}BuO)_2Cl_2W{=}CH(t\text{-}Bu)$。

### 11.2.4　碳化物

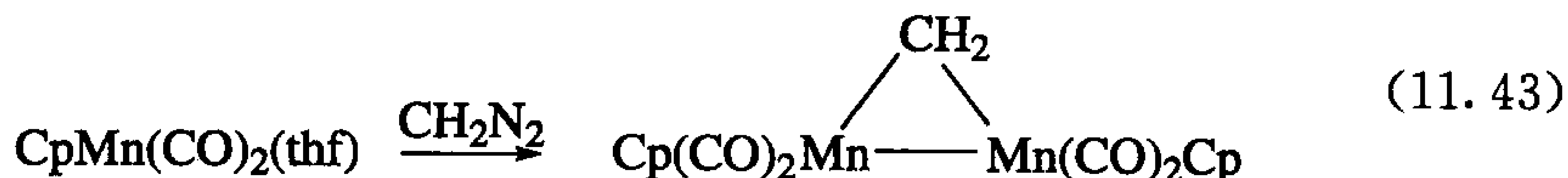
炔烃 $RC{\equiv}CH$ 容易脱质子。某些卡拜如 $L_nM{\equiv}CH$ 也有一个酸性的 CH 质子，它能通过去质子化生成端基碳配合物$[L_nM{\equiv}C]^-$。例如，Cummins 和同事已经用 $KCH_2Ph$ 对$[(ArN\{t\text{-}Bu\})_3MoC{\equiv}H]$进行了脱质子处理[21]。离子与冠醚配合后可通过分离得到结构已经确定的$[(ArN\{t\text{-}Bu\})_3Mo{\equiv}C][K\,(crown)]$。桥联的乙炔配合物 $L_nM{-}C{\equiv}C{-}ML_n$ 和多聚乙炔配合物 $L_nM{-}\{C{\equiv}C\}_x{-}ML_n$ 也已被人们所熟知[22]。

## 11.3　桥联卡宾和卡拜

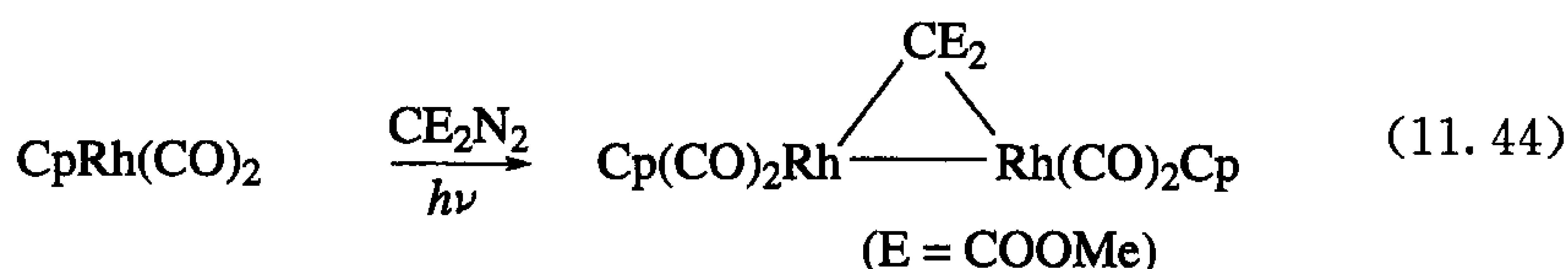
与 CO 类似，卡宾既能作端基配体又能作桥联配体。当卡宾作桥联配体时，通常伴随 M—M 键的存在(**11.13** 和 **11.14**)。在桥连时，卡宾失去了一些不饱和度，因此它们的单核类似物活性非常高。Fischer 亚甲基非常活泼，几乎不可分离，而桥联亚甲基相对稳定，人们对它已有比较多的了解。




合成桥联卡宾的一个最有价值的方法会使用重氮甲烷(式 11.43)和相关的化合物(式 11.44)[23]，在有机化学中它们是自由卡宾的前体。

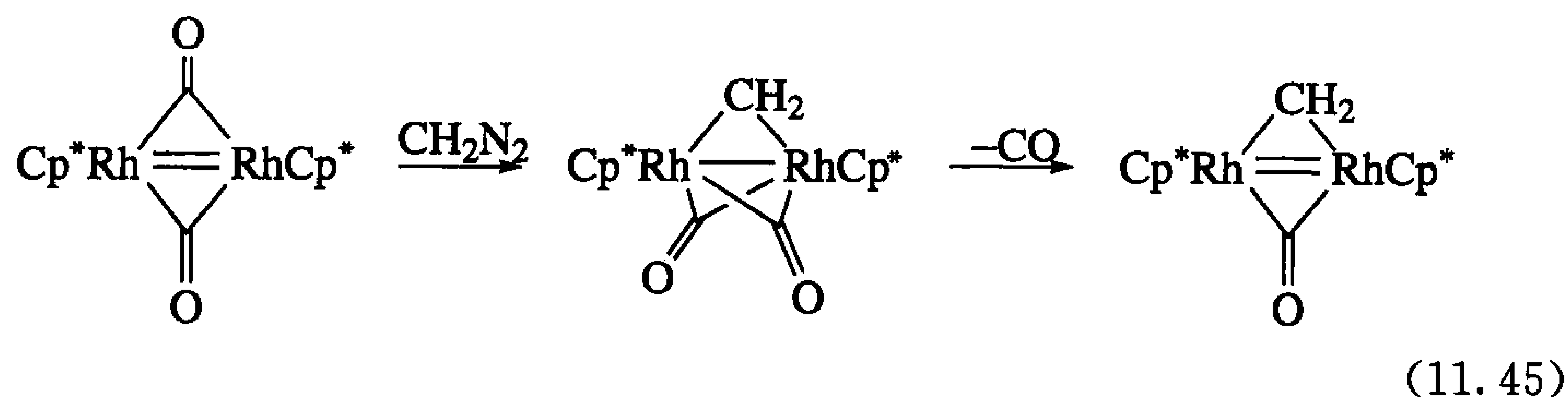



(11.43)




(11.44)

重氮化合物不仅能与单核金属配合物加成，还能与含有 M—M 双键的配合物加成，类似于自由卡宾加成到一个 C=C 双键上生成环丙烷的反应(式 11.45)：



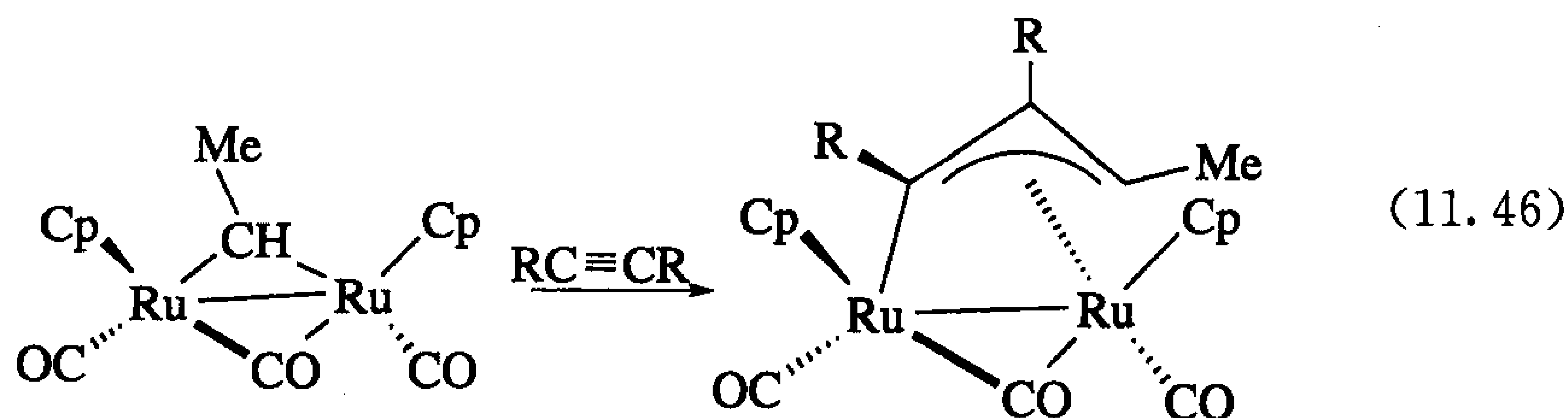

(11.45)

### 11.3.1　结构和图谱

末端卡宾碳和桥联卡宾碳的$^{13}$C NMR 化学位移显示出末端卡宾碳有更大的不饱和度。末端卡宾碳的共振区域 $\delta$ 值为 250～500 ppm；M—M 键存在时桥联卡宾碳的共振 $\delta$ 值出现在 100～210 ppm，如果没有 M—M 键则出现在 0～10 ppm；相比之下，简单金属烷基的化学位移的 $\delta$ 值为 −40～0 ppm。这些值反映了杂化的变化，杂化时要求卡宾碳按照配合物的空间几何构型来成键。如果没有 M—M 键存在(**11.14**)，M—C—M 键角将接近 109°，成键时并不要求特别的重新杂化。如果有 M—M 键存在，则两个 M—C 键通常成 75°～85°夹角。在末端卡宾中，这两个 M—C 键自然是与同一金属原子形成的。

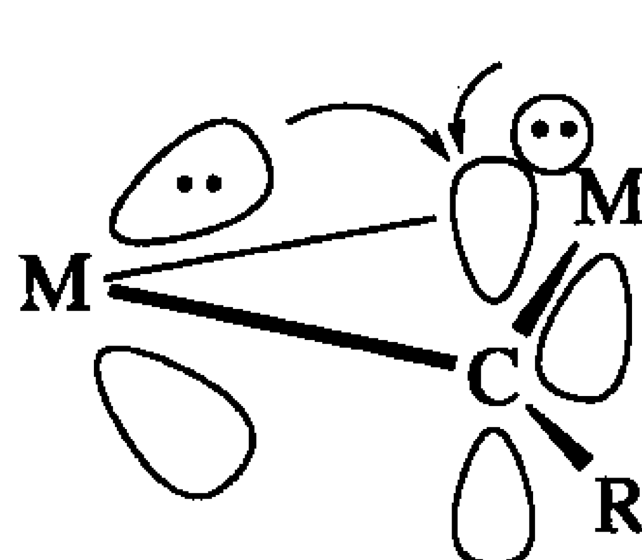
### 11.3.2　反应

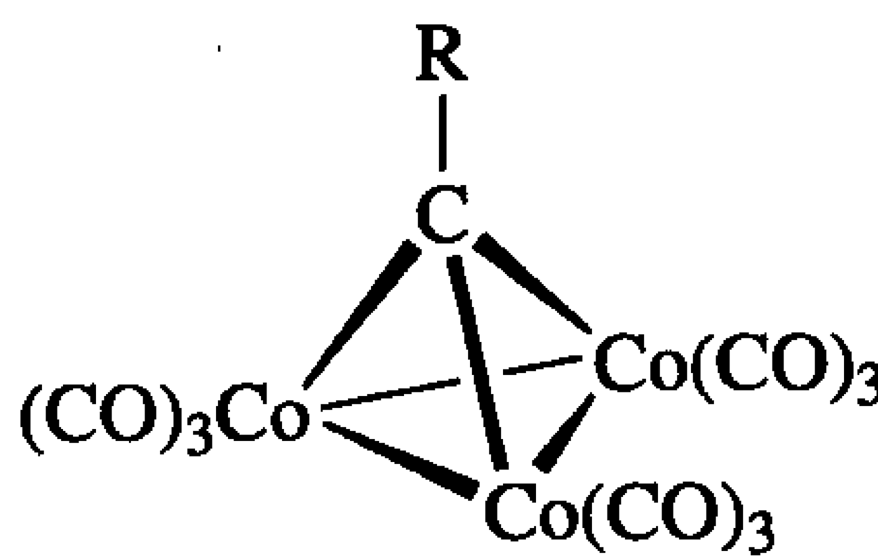
桥联卡宾对炔烃的反应活性很高，生成如式 11.46 所示的插入反应：




(11.46)

桥联卡宾脱去一个氢化物后生成一个 $\mu_2$-桥联卡拜，这个桥联卡拜是不饱和的，它的活性非常高，显示出典型正碳离子的特点。除它是一个双金属稳定的碳正离子 **11.15** 外，其成键方式均类似于 Fischer 卡宾。



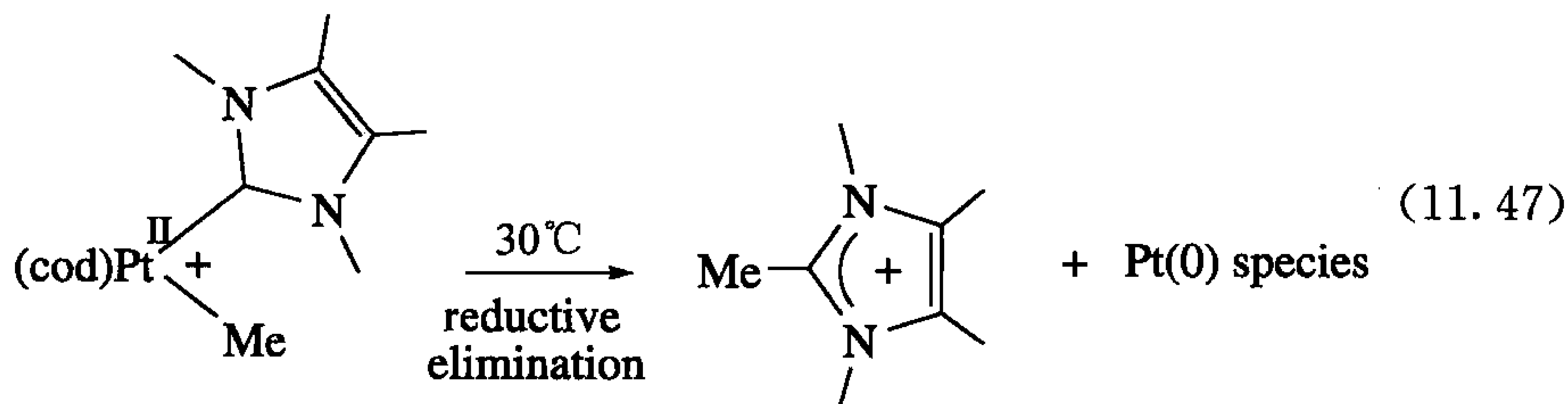

**11.15**　　**11.16**

卡拜还能桥联三个金属原子，如我们很早就知道的非常稳定的钴化合物**11.16**；它们与我们前面讨论过的不饱和 $\mu_2$-卡拜相比更不活泼。

## 11.4　氮杂环卡宾(NHCs)

在大多数现今已描述过的末端卡宾中，M=C 双键是比较活泼的。这些卡宾是"演员"配体，因为在典型的反应中都是 M=C 双键被断开。*N*-杂环卡宾[1,24,25]或称为 NHCs 是一个例外——由于它们的 M=C 双键非常稳定以至于它们通常只起辅助配体的作用。这些辅助配体的作用正在得到越来越多的重视，因为它们就像膦配体一样，其电子和空间结构是可调的。它们同样可促进一系列的催化反应。Tolman 图(图 4.3)很好地描述了膦的立体与电子结构，但目前对 NHCs 的空间和电子特征细节的了解还未达到同等水平。

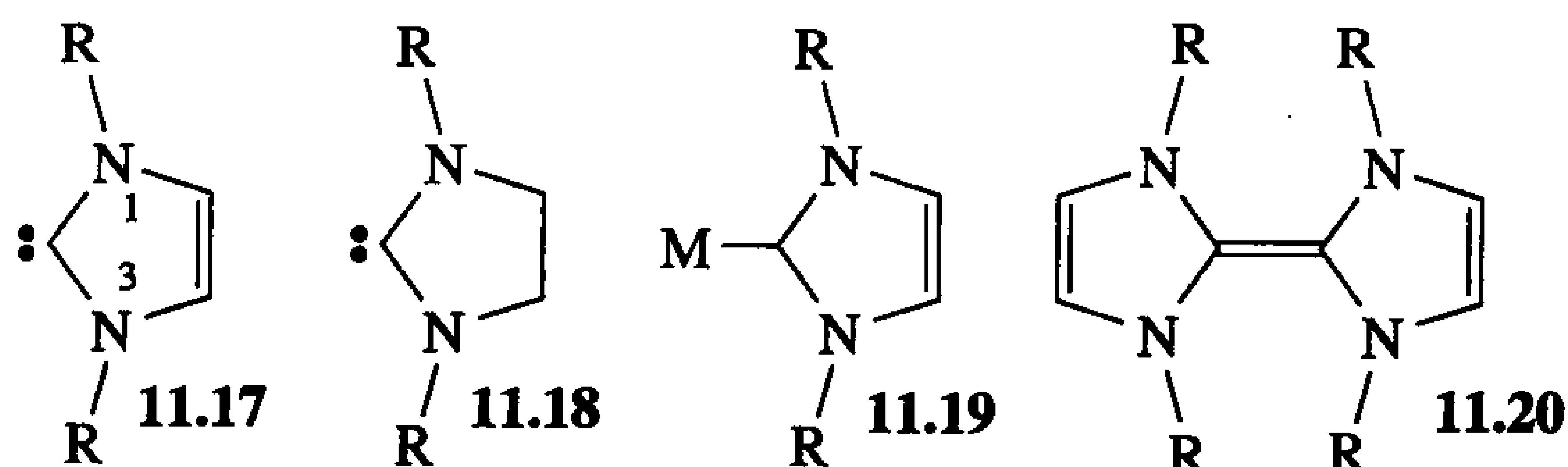
尽管 NHCs 有时被当成膦的类似物，但它与膦在许多方面都有明显的差别[24a]。自由 NHCs 的热力学不稳定性非常不利于它们的简单分解，但是它们能发生失去咪唑盐的还原消除反应(式 11.47)[25,26]。许多包含 NHCs 的催化剂可以稳定存活数千次的催化转化数[25]，所以得到产物的化学反应速率比通过式 11.47 分解的速率要快得多。




(11.47)

*N*-杂环卡宾比 $PR_3$ 更易给电子——典型 NHCs 的 Tolman 电子参数(the Tolman electronic parameters，TEP)显示，NHCs 比给电性最强的膦配体更易给出电子：$PMe_3$，2064 $cm^{-1}$；**11.17**，2054 $cm^{-1}$；**11.18**，2050 $cm^{-1}$。与 $PR_3$ 不同，在 N1 和 N3 上的 R 基团的性质对 TEP 没有太大的影响；相反，环性质的改变是影响 TEP 最主要因素[27]。虽然 R 基团确实影响 NHCs 的空间效应，但其配体是扇形的，而不像 $PR_3$ 那样是圆锥形的。由于围绕形式上的 M=C 双键旋转比较容易，

NHCs 一般朝着避免与其他基团产生空间拥挤的方向移动，这使得 NHCs 的实际立体位阻并没有想象的那么大。同时，**11.18** 也和它的二聚体 **11.20** 形成平衡。




## 11.4.1　成键

自由 NHCs(**11.17**)在 C2 上有一对孤对电子，它们起到向金属给电子的作用。C2 上一个空的 $p$ 轨道能接受 N1 和 N3 上 $\pi$ 孤对电子。这个 $\pi$ 键对三线态卡宾非常不利，因为 C2 $p$ 轨道被电子填充后将会干扰 $\pi$ 键形成，所以单线态和三线态之间的能差是很大的(计算值大约为 82 kcal/mol[1])。像烷基一样，NHCs 是一种高反位效应配体。

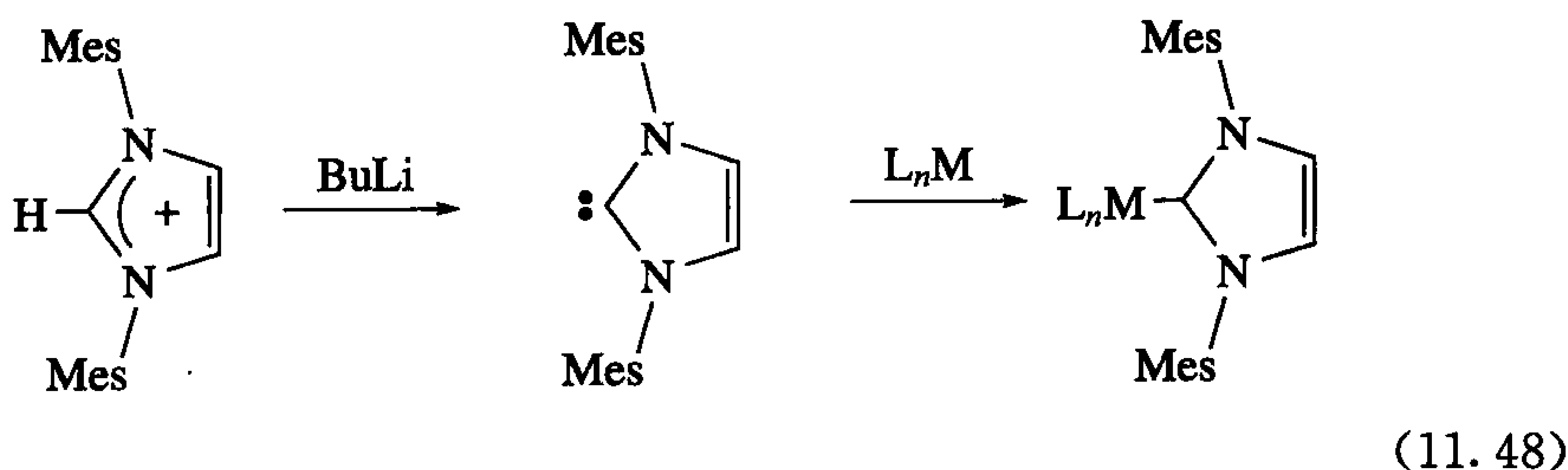
在连接到 $d^2$ 或者更高 $d^n$-电子组态的金属上时，金属原子的 $d_\pi$ 电子理论上能和 NHCs 形成反馈键。但由于它是一个类似于 **11.1** 的 Fischer 卡宾，反馈键的影响基本很小[28]，所以它的结构可用带有一个 M—C 单键的 **11.19** 形式表示。

## 11.4.2　合成

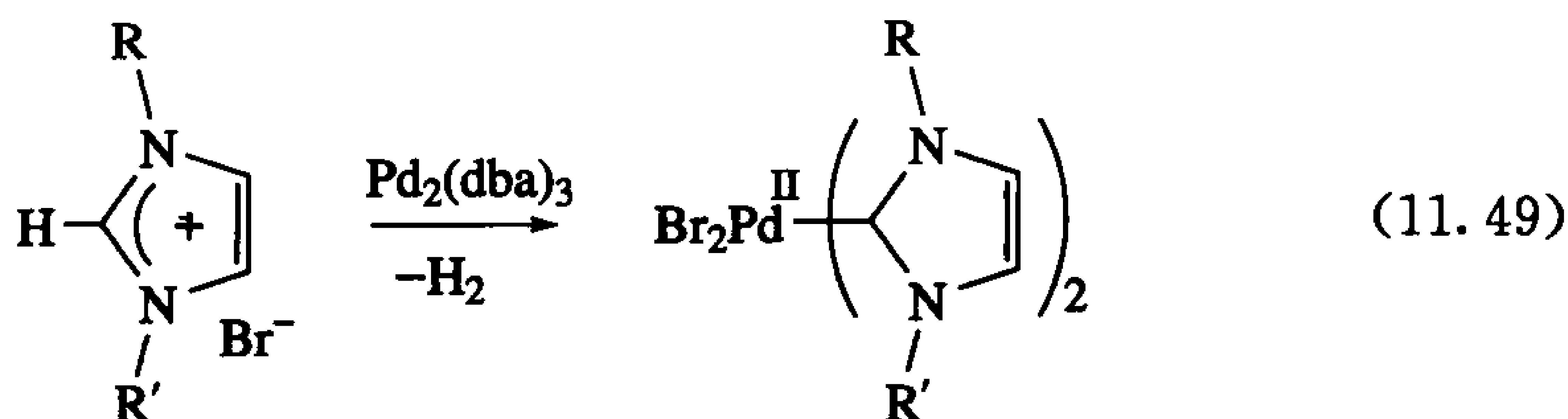
最常见的合成路线经历一个自由卡宾的过程，自由卡宾可用像 BuLi 这样的强碱对咪唑盐进行去质子化得到(式 11.48)。这一般要求自由卡宾有像 1,3,5-三甲基苯基这样大体积的 R 基团，使其至少能获得短暂的稳定性，同时不能有其他能与 BuLi 反应的不稳定质子的存在。这些限制促进了较温和的、避免自由卡宾历程的合成路线的发展。

直接氧化加成是最简单的方法(式 11.49)，可是氧化加成生成的氢化物会与产物继续反应，使反应结果复杂化。

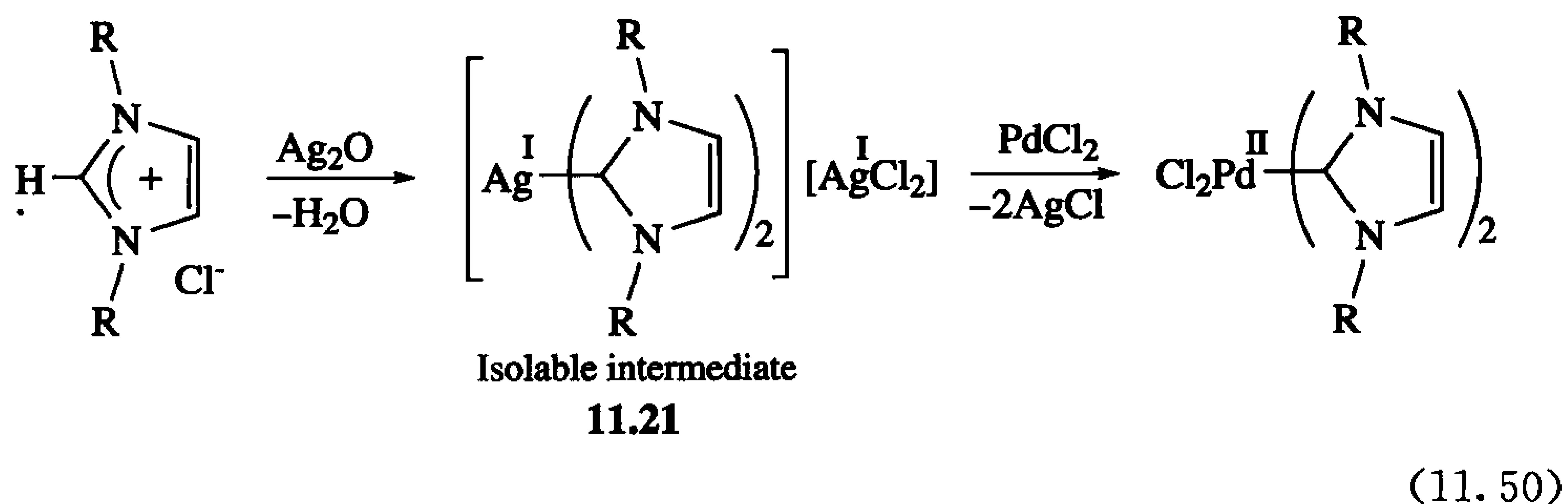
直接金属化可用羧酸盐类的弱碱来协助，因为碱对自由咪唑离子的去质子化来说不再是必需的[29]。一个非常有用的方法[30]是先使用 $Ag_2O$ 制备银卡宾 **11.21**，接着通过金属取代得到最终的产物(式 11.50)。NHC 羧酸盐 **11.22** 和它的酯也是非常有用的 NHC 转化试剂(式 11.51)[31]。




(11.48)



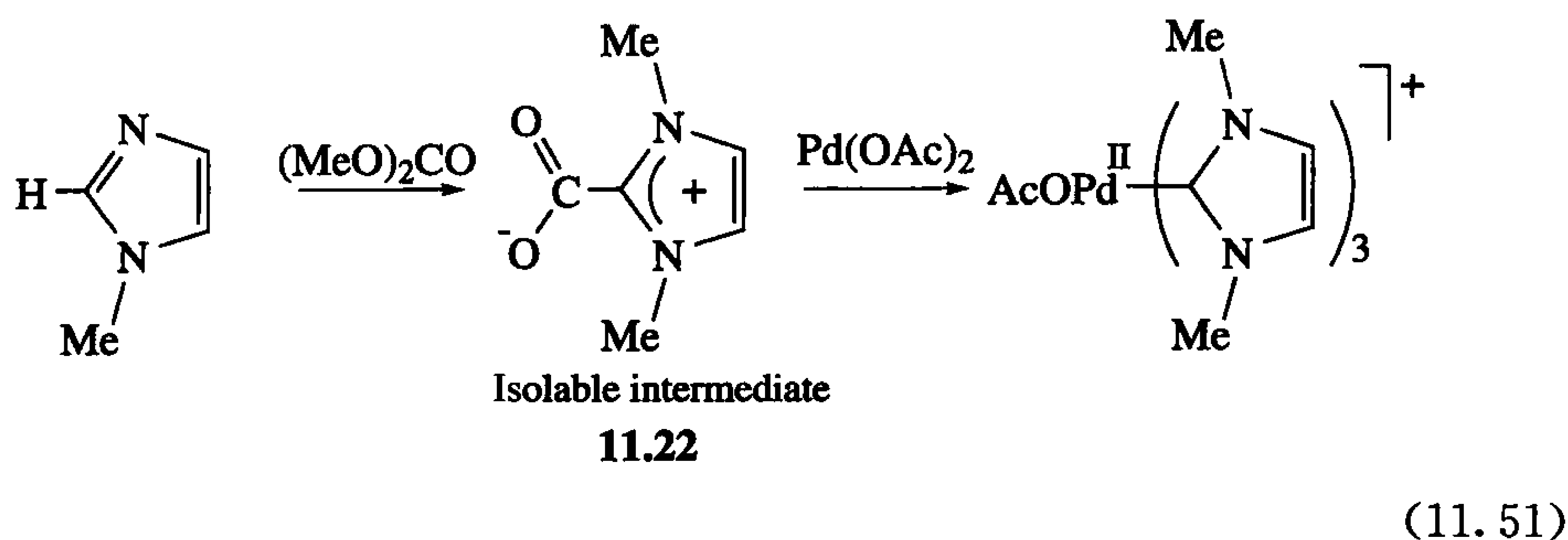

(11.49)




Isolable intermediate

**11.21**

(11.50)




Isolable intermediate

**11.22**

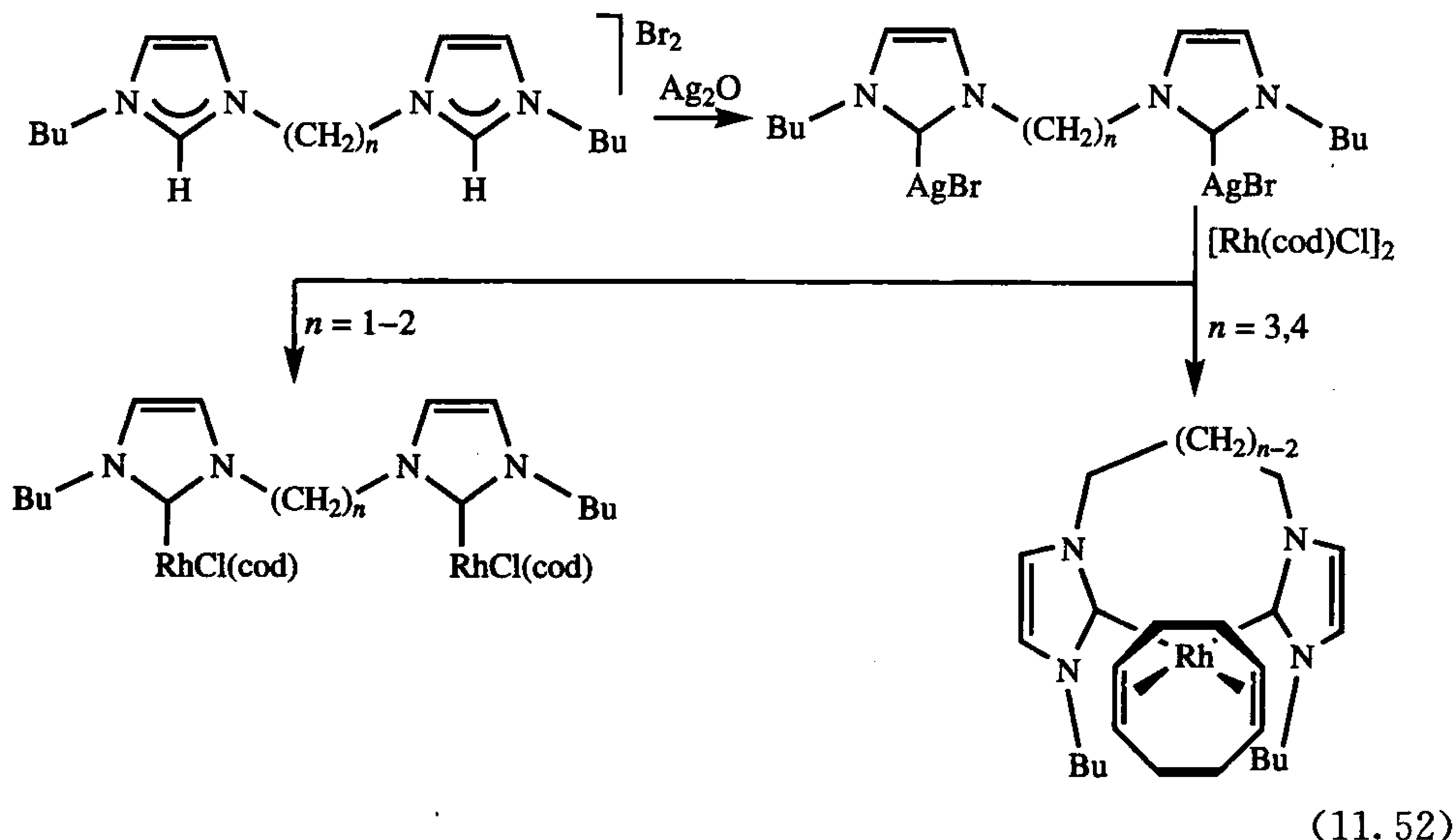
(11.51)

*N*-杂环卡宾很多年前就被人们熟知了[1]。1968 年，Öfele. Wanzlick 和 Schonherr 合成了第一个 NHC，20 世纪 70 年代 Lappert 通过在富电子的烯烃 **11.20** 上 C=C 双键的裂解合成了一系列的 NHCs。

### 11.4.3　螯合 NHCs

因为 NHC—M 键的形成是不可逆的，有时在试图合成螯合物时生成了动力学有利的桥联配合物。式 11.52 是采用“Li 金属化过程”合成螯合物的例子[30,32]，

产物是双核铑配合物还是螯合物取决于桥联基团的长度、阴离子和 $N$-取代基。



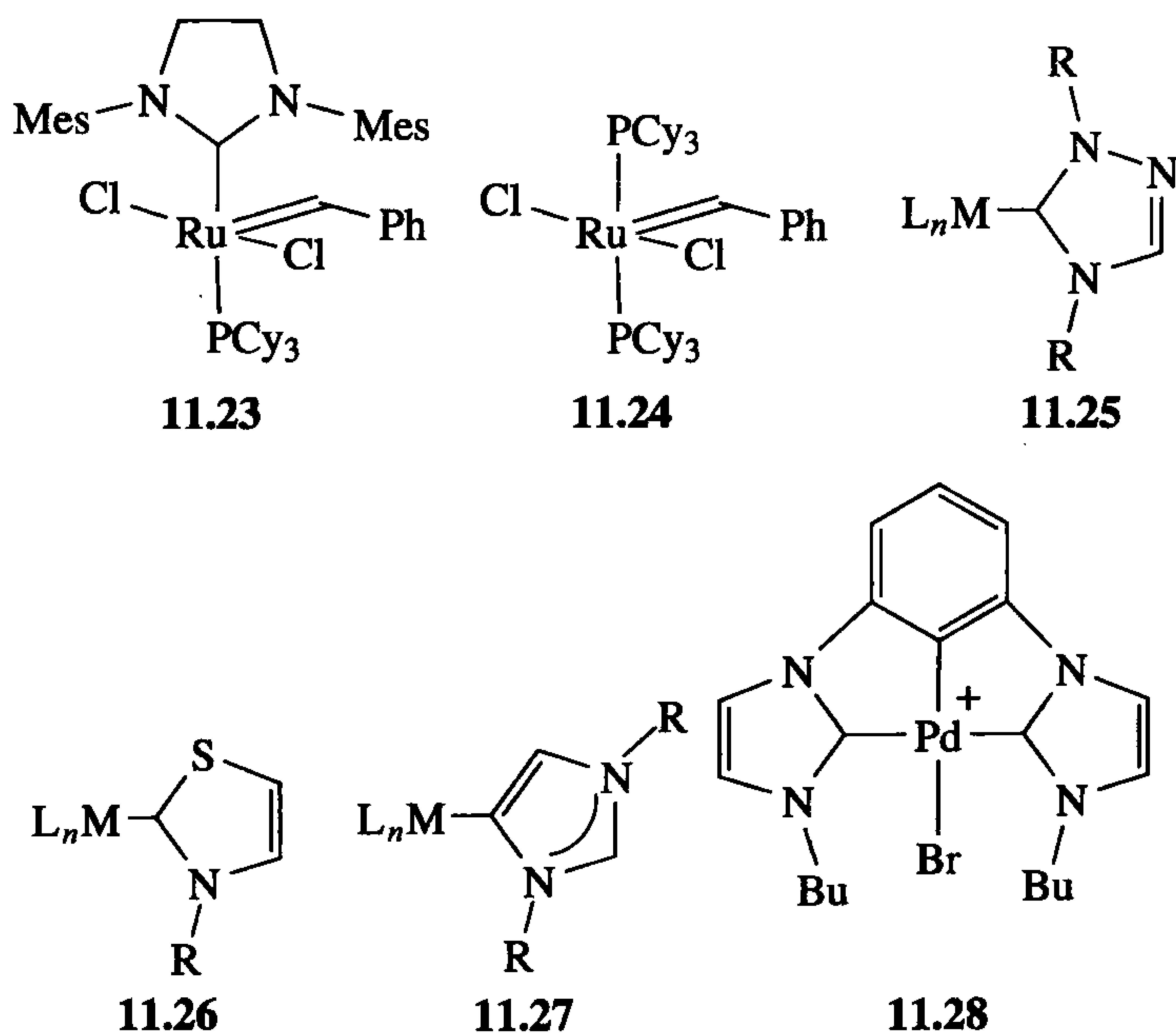

(11.52)

### 11.4.4　应用

经过 20 世纪 60 至 70 年代的早期研究后，随着 1991 年 Arduengo 分离得到第一个自由态 NHC，人们再次把注意力集中到 NHCs 领域。自由态 NHC 中大体积的 R 基团稳定了卡宾中心。从 1994 年起，Herrmann 发展了在均相催化中使用 NHCs 作为辅助配体的方法。或许这个领域最大的成就就是利用 NHCs 对 Grubbs[5,33]催化剂进行修饰得到一个改良版的 **11.23** 催化剂。NHCs 的强反位效应使 $PCy_3$ 配体变得不稳定，$PCy_3$ 的离去对活化是必需的。与之前的 $PCy_3$ 配合物 **11.24** 催化剂相比，反应速率提高了 $10^2 \sim 10^3$ 倍。在这种以及其他催化剂中，用 NHCs 取代后催化剂在空气中的稳定性也得到了提高。

使用相应的噁唑作为起始原料，其他 NHCs 如 **11.25**～**11.28** 也可很容易地由相同路线合成得到。**11.25** 和 **11.26** 分别由 1,2,4-三唑和噻唑制得。具有不同寻常的 C5 连接方式的 **11.27** 是给电子能力最强的 NHCs 之一[34]，这种卡宾的例子越来越多。如 **11.28** 所示，螯合和钳子形卡宾也很常见[35]。

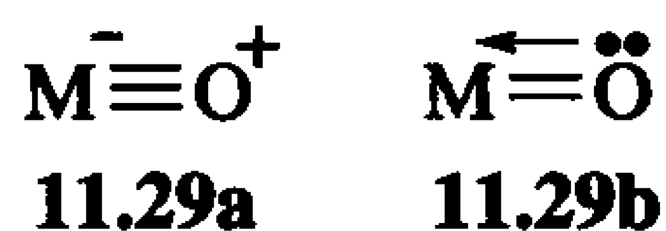
NHCs 已有大量比膦配体更优越的催化应用[1,5]（氢化、氢硅加成、置换反应和偶联反应等）。优越性在于它有更快的催化速率，且通常在催化反应时不需要隔离空气。尽管它形成 M—C 键的情况在某种程度上比 $PR_3$ 更难，但是利用 NHCs 可以很容易合成具有各种结构上修饰的咪唑。




## 11.5　杂原子的多重键

与卡宾和卡拜相关的其他物种是杂原子多重键配合物，其中最重要的是末端氧基(oxo)M=O配合物、氮基(nitrido)M≡N配合物以及酰亚胺基(imido)M=NR配合物。高电负性的O和N使配体拥有"Schrock"的特点，即它们可以分别看成是$O^{2-}$、$NR^{2-}$以及$N^{3-}$。沿着元素周期表的对角线从V到Os容易找到这种类型的稳定配合物。其中Mo元素拥有最多的该类配合物；绝大部分此类配合物含有$d^0$到$d^2$电子组态的中心金属。桥氧基形成M—O—M桥的趋势非常大；而对有些金属如Zr来说，末端氧基配合物是很稀少的。

在一个八面体化合物中的M=O中，两个M($d_\pi$)轨道和O孤对电子间有很强的相互作用(图11.4)。当有两个空$d$轨道时($d^0$、$d^1$或$d^2$)，这种相互作用是成键作用，O原子作为6e电子给体，M=O基团具有**11.29**中叁键的特点和$LX_2$类型。这可以用**11.29a**或**11.29b**表示。




当金属原子上有更多的电子时，M=O键级降低，M($d_\pi$)电子和杂原子孤对电子的相互排斥作用使这个体系变得不稳定，所以$d^4$或者更高电子组态的八面体的

M=O 稳定配合物是非常罕见的。$d^4$ 电子组态的氧基物种 Re(=O)X(RC≡CR)$_2$ 采用四面体结构，$d^6$($\eta^6$-$C_6H_4$($i$-Pr)Me)$Os^-$≡$NAr^+$ 和($\eta^5$-$C_5Me_5$)$Ir^+$≡$NAr^+$ 是线形的，从而避免了在八面体配体场中不稳定的情况。另外，后过渡金属的八面体配合物一般采用氧桥结构。一个非常少见的[Py(porph·$^+$)$Fe^{IV}$=O](porph 为大体积的卟啉配体)中的末端氧基非常活泼，甚至能和烷烃的 C—H 键反应。这个物种仅在低温下才能观察到。这意味着像 $d^8$($Me_3P$)$_3$Pt=O 这样的物种从原理上看是不合理的；但像 $L_3Pt^+$—$O^-$ 这样的结构并不是不可能的，最近已观察到此类物种中少见的 $d^6$ 氧基 Pt(Ⅳ)[36]。类似的观点对 $M^-$≡$NR^+$ 和 M≡N 也成立。$M^-$≡$NR^+$ 中的 N 是线性的，正如预期的那样 M≡N 是三重键。一个罕见的弯曲 M=NR 双键在 **11.30** 中观测到，其中 M=NR 键长为 1.789 Å，而邻近的 $M^-$≡$NR^+$ 键长为 1.754 Å。导致这种不寻常结构的原因为=NR 是 $X_2$ 型配体，而≡$NR^+$ 是 $LX_2$ 型配体，如果两个酰胺都是线性，则 Mo 将是 20e 结构。

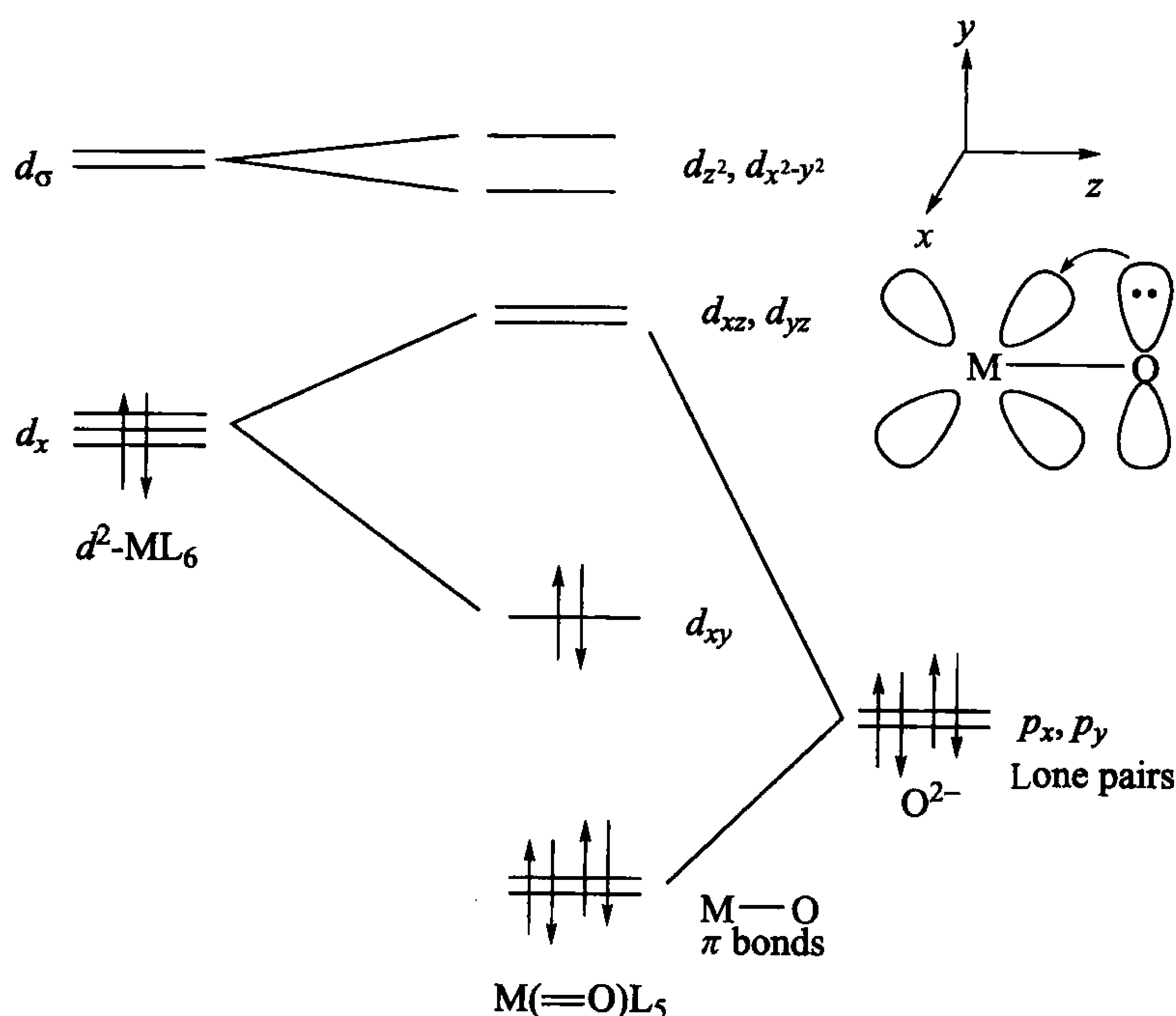
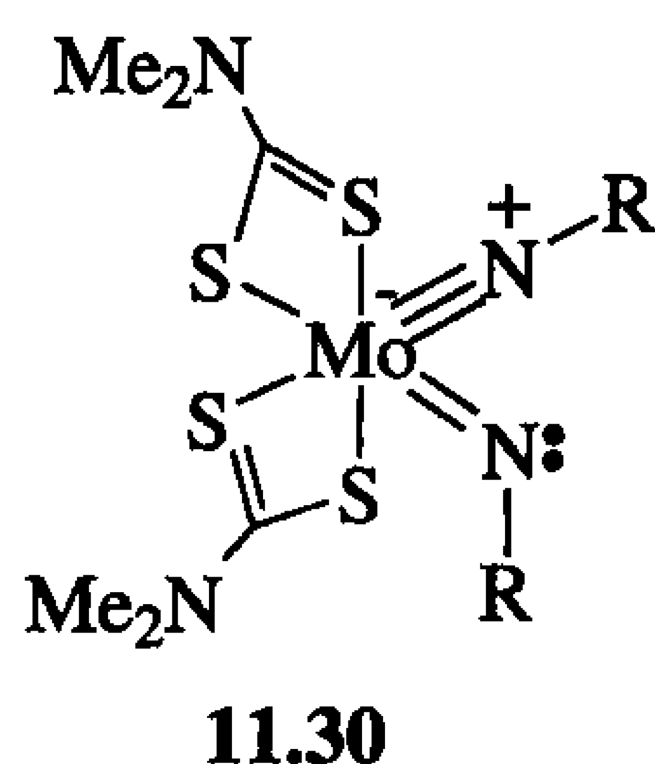



图 11.4　金属氧代物的 $\pi$ 键。考虑 $\sigma$ 成键后，八面体场中 $d^2$ $ML_6^{2+}$ 其余的 3 个 $d$ 价电子轨道有 2 个处于稍高的能级。只要这些轨道是空的，3 个轨道中有 2 个 $d_\pi$ 轨道($xz$ 和 $yz$)能接受来自 $O^{2-}$ 的孤对电子；右上图显示了这些相互作用中的一个。这是图 1.8 情况的一个特例。$M^-$≡$O^+$ 有一个 $\sigma$ 键和两个 $\pi$ 键，它的键级数是 3




11.30

### 11.5.1 合成

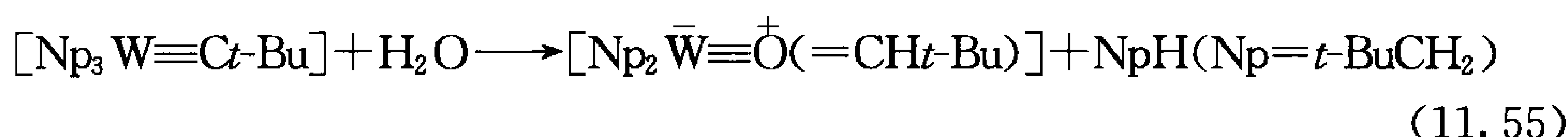
这类配合物通常是由氧化、水解或氨解生成(式 11.53～11.55)。式 11.56 给出了一条非常少见的有趣路线,该反应同时形成了 O 和 C 的多重键。



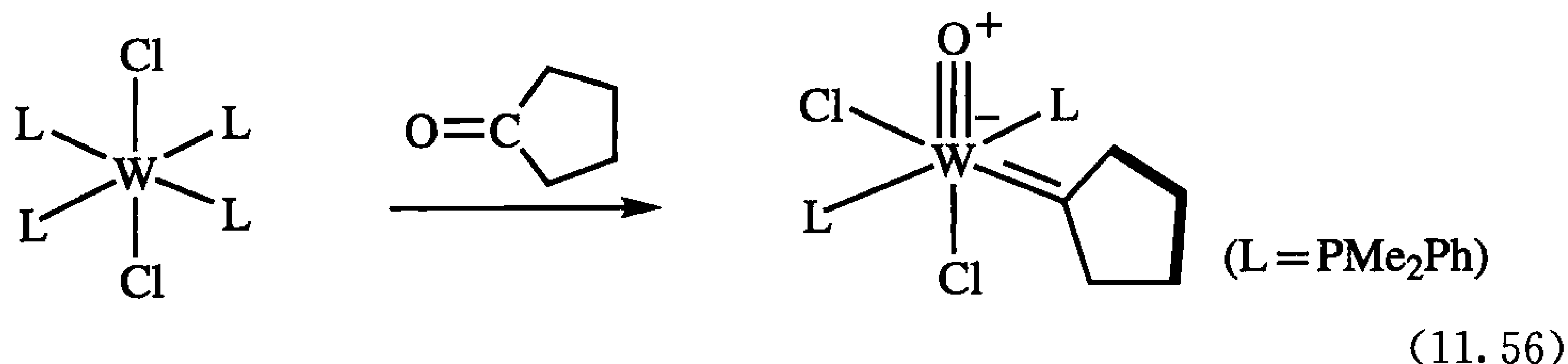
$$[Os^{III}(NH_3)_6]^{3+} \xrightarrow{Ce^{4+}} [N{\equiv}Os^{VI}(NH_3)_5]^{3+} \quad (11.53)$$



$$WCl_6 + t\text{-}BuNH_2 \longrightarrow [(t\text{-}Bu\overset{+}{N}{\equiv})\overset{-}{W}(NHt\text{-}Bu)_4] \quad (11.54)$$



$$[Np_3W{\equiv}Ct\text{-}Bu] + H_2O \longrightarrow [Np_2\overset{-}{W}{\equiv}\overset{+}{O}(=CHt\text{-}Bu)] + NpH(Np = t\text{-}BuCH_2) \quad (11.55)$$




(11.56)



$$WF_6 + 2MeOMe \longrightarrow WOF_4(OMe)_2 + 2MeF \quad (11.57)$$

最亲氧的元素甚至能从有机化合物中脱出 O,这导致在许多这一类的反应系统中不能使用含氧的溶剂(式 11.57)。氮负离子配体有一对孤对电子,它在合成 imido 配合物时会被烷基化(式 11.58)。



$$[N{\equiv}OsR_4]^- + Me_3O^+ \longrightarrow [Me\overset{+}{N}{\equiv}\overset{-}{O}sR_4] + Me_2O \quad (R = Me_3SiCH_2) \quad (11.58)$$

### 11.5.2 谱图和结构

$M^-{\equiv}O^+$ 在 IR 图谱中的振动频率为 900～1100 $cm^{-1}$,这是末端氧基的特点;$M^-{\equiv}NR^+$ 的振动频率为 1000～1200 $cm^{-1}$,M≡N 的振动频率则为 1020～1100 $cm^{-1}$。这些振动频率的分配可以用 $^{18}O$ 或 $^{15}N$ 的替代物来确定。有一个例外是 $Cp_2M{=}O$ (M=Mo,W),其 $\nu$(M—O)的频率低于 880 $cm^{-1}$;电子数显示它是M=O物种,而不是 $M^-{\equiv}O^+$。$(MeC_5H_4)_2Mo{=}O$ 中的 M=O 键长度为 1.721 Å,这与上面的观点一致。低振动频率也见于双氧基配合物中,两个氧基竞争向空的 M($d_\pi$)轨道提供电子。相应的 NMR 图谱可由 $^{17}O$-取代物种和 $^{15}N$-取代物种(两者 $I=1/2$)获

得，这些 NMR 图谱可用于判断配体是桥联配位模式还是端基配位模式。

人们以为，许多金属氧基配合物，如 $MoOCl_2(PR_3)_3$（**11.31**）等存在两个扭曲的异构体。并且发现，这一系列的蓝色和绿色异构体有不同的 M＝O 键长（图 11.5）。Parkin 及其同事已发现 $MoCl_3(PR_3)_3$（**11.32**）能与 **11.31** 以一种能使颜色发生改变并导致在晶体结构测定中使 M—O 变长的方式共结晶。所以这个所谓的变形异构体不是真实存在的[37]。这也说明在数据解析中非常容易错过另外一种可能的阐释。

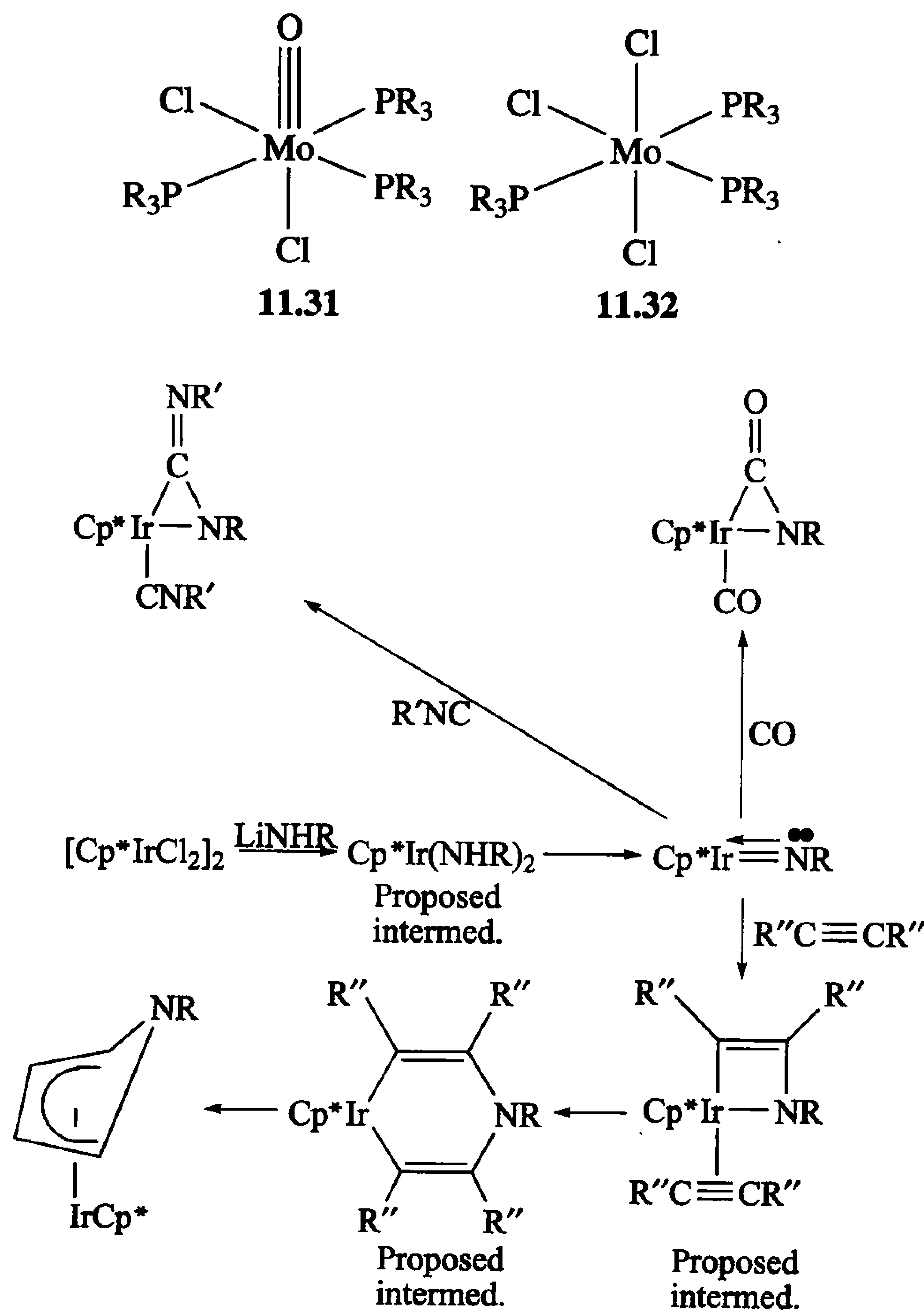
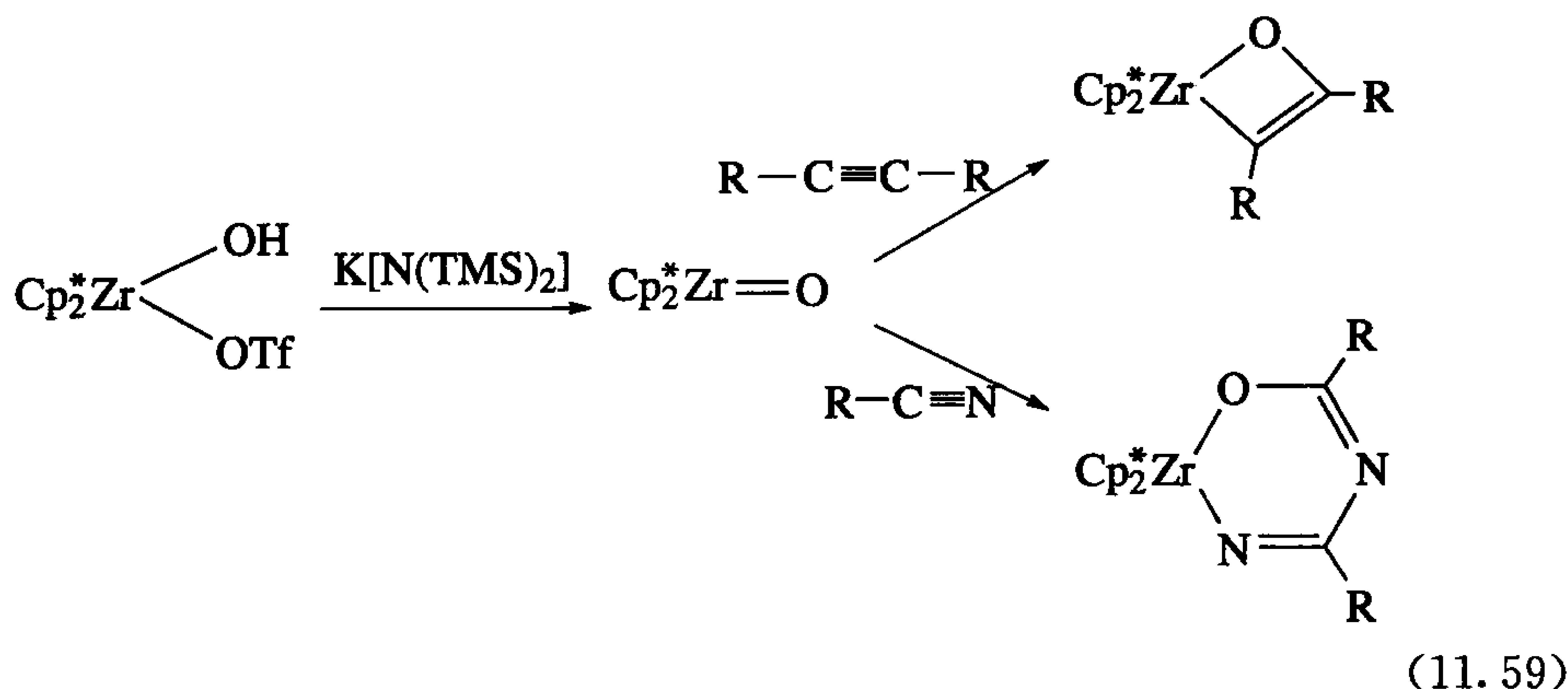



图 11.5　Bergman 及其同事的后过渡金属 imido 配合物的一些反应

### 11.5.3　反应

有两个通用的关于反应活性的原理。当 M 越靠近元素周期表右侧时，M 的

电负性越大，轨道能量从图 11.1 中的状态(c)逐渐变化到 M($d_\pi$)和 O 或 N($p$)轨道能量匹配的状态。因此，O 和 N 的碱性减弱。高价态的氧基(oxo)配合物、酰亚胺基(imido)配合物或氮基(nitrido)配合物足够稳定，能够被分离出来，但是低价态的这些配合物则要活泼得多。例如，McElwee-White 及其同事认为$(CO)_5Mo=NPh$是多种反应中的瞬态中间体。Bergman 及其同事认为$(\eta^6\text{-}C_5Me_5)Ir\equiv NAr$虽然非常活泼[38]，但是能分离出来(图 11.5)。$Cp_2^*Zr(OH)(O_3SCF_3)$经强碱 $K[N(TMS)_2]$脱去质子生成 $Cp_2^*Zr=O$，它与乙炔和腈反应会产生环金属配合物(式 11.59)。




(11.59)

- Fischer 和 Schrock 极端形式之间的一系列卡宾(表 11.1)。
- *N*-杂环卡宾(见 11.4 节)正逐渐成为一类新的辅助配体。

## 参 考 文 献

[1] G. Bertrand, Ed., *Carbene Chemistry: Form Fleeting Intermediates to Powerful Reagents*, Marcel Deeker, New York, 2002; D. Bourissou, O. Gueeret, F. P. Gabbai, and G. Bertrand, *Chem. Rev.* **100**, 39, 2000.

[2] R. R. Schrock, *Chem. Rev.* **102**, 145, 2002.

[3] J. Barluenga, A. de Prado, J. Santamaria, and M. Tomas, *Organometallics* **24**, 3614, 2005.

[4] A. I. Moncada, M. A. Khan, and L. M. Slaughter, *Tetrahedron Lett.* **46**, 1399, 2005.

[5] T. M. Trnka and R. H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.* **34**, 18, 2000.

[6] C. W. Cheng, Y. C. Kuo, S. H. Chang, Y. C. Lin, Y. H. Liu, and Y. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 14974, 2007.

[7] R. S. Bly and R. K. Bly, *Chem. Commun.* **1986**, 1046.

[8] M. Paneque, M. L. Poveda, L. L. Santos, E. Carmona, A. Liedos, G. Ujaque, and K. Mereiter, *Angew. Chem. -Int. Ed. Engl.* **43**, 3708, 2004.

[9] R. Stumpf, M. Jaeger, and H. Fischer, *Organometallics* **20**, 4040, 2001.

[10] Y. S. Zhang and J. W. Herndon, *Org. Lett.* **5**, 2043, 2003.

[11] M. A. Esteruelas, F. J. Fernandez-Alvarez, and E. Oñate, *Organometallics* **26**, 5239, 2007.

[12] J. Barluenga, F. Aznar, I. Gutierrez, A. Martin, S. Garcia-Granda, and M. A. Llorca-Baragano, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 1314, 2000.

[13] M. A. Esteruelas, A. I. Gonzalez, A. M. Lopez and E. Oñate, *Organometallics* **22**, 414, 2003.

[14] J. F. Hartwig, K. S. Cook, M. Hapke, C. D. Incarbito, Y. B. Fan, C. E. Webster, and M. B. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 2538, 2005.

[15] C. Bruneau and P. H. Dixneuf, *Acc. Chem. Res.* **32**, 311, 1999.

[16] X. W. Li, C. D. Incarvito, and R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 3698, 2003.

[17] H. Fischer, *Carbyne Complexes*, VCH, Weinheim, 1988.

[18] A. Mayer and G. A. McDermott, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 548, 1986.

[19] A. Mayer, C. M. Bastos, N. Daubenspeck, and G. A. McDermott, *Chem. Ber.* **125**, 1583, 1992.

[20] J. Chen and R. Wang, *Coord. Chem. Rev.* **231**, 109, 2002.

[21] J. B. Greco, J. C. Peters, T. A. Baker, W. M. Davis, C. C. Cummins, and G. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 5003, 2001.

[22] Q. L. Zheng, J. C. Bohling, T. B. Peters, A. C. Frisch, F. Hampel, and J. A. Gladysz. *Chem. Eur. J.* **12**, 6486, 2006.

[23] A. Vigalok and D. Milstein, *Organometallics* **19**, 2061, 2000.

[24] (a) R. H. Crabtree, *J. Organometal. Chem.* **690**, 5451, 2005; (b) E. Peris and R. H. Crabtree, *Coord. Chem. Rev.* **248**, 2239, 2004.

[25] C. M. Crudden and D. P. Allen, *Coord. Chem. Rev.* **248**, 2247, 2004.

[26] D. S. McGuinness, N. Saendig, B. F. Yates, and K. J. Cavell, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 4029, 2001.

[27] M. Poyatos, W. McNamara, C. Incarvito, E. Clot, E. Peris, and R. H. Crabtree, *Organometallics* **27**, 2128, 2008.

[28] H. Jacobsen, A. Correa, C. Costabile, and L. Cavallo, *J. Organometal. Chem.* **691**, 4350, 2006; E. F. Penka, C. W. Schlapfer, M. Atanasov, M. Albreche, and C. Daul, *J. Organometal. Chem.* **692**, 5709, 2007.

[29] M. Albrecht, J. R. Miecznikowski, A. Samuel, J. W. Faller, and R. H. Crabtree, *Organometallics* **21**, 3596, 2002.

[30] I. J. B. Lin and C. S. Vasam, *Coord. Chem. Rev.* **251**, 642, 2007.

[31] A. M. Voutchkova, M. Feliz, E. Clot, O. Eisenstein, and R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 12834, 2007.

[32] J. A. Mata, A. R. Chianese, J. R. Miecznikowski, M. Poyatos, E. Peris, J. W. Faller, and R. H. Crabtree. *Organometallics* **23**, 1253, 2004; C. H. Leung, C. D. Incarvito, and R. H. Crabtree, *Organometallics* **25**, 6099, 2006.

[33] C. K. Chung and R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **10**, 2693, 2009 and references therein.

[34] P. L. Arnold and S. Pearson, *Coord. Chem. Rev.* **251**, 596, 2007.

[35] E. Peris, J. A. Loch, J. Mata, and R. H. Crabtree. *Chem. Coommun.* **2001**, 201.

[36] T. M. Anderson, W. A. Neiwert, M. L. Kirk, P. M. B. Piccoli, A. J. Schultz, T. F. Koetzle, D. G. Musaev, K. Morokuma, R. Cao, and C. L. Hill, *Science* **306**, 2074, 2004.

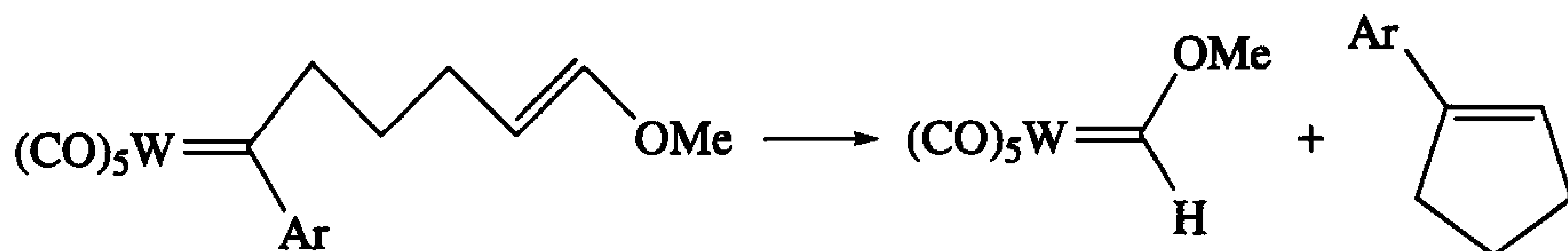
[37] J. A. Labinger and S. J. Weininger, *Angew. Chem. -Int. Ed. Engl.* **43**, 2612, 2004.

[38] D. S. Glueck, J. X. Wu, F. J. Hollander, and R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 2041, 1991.

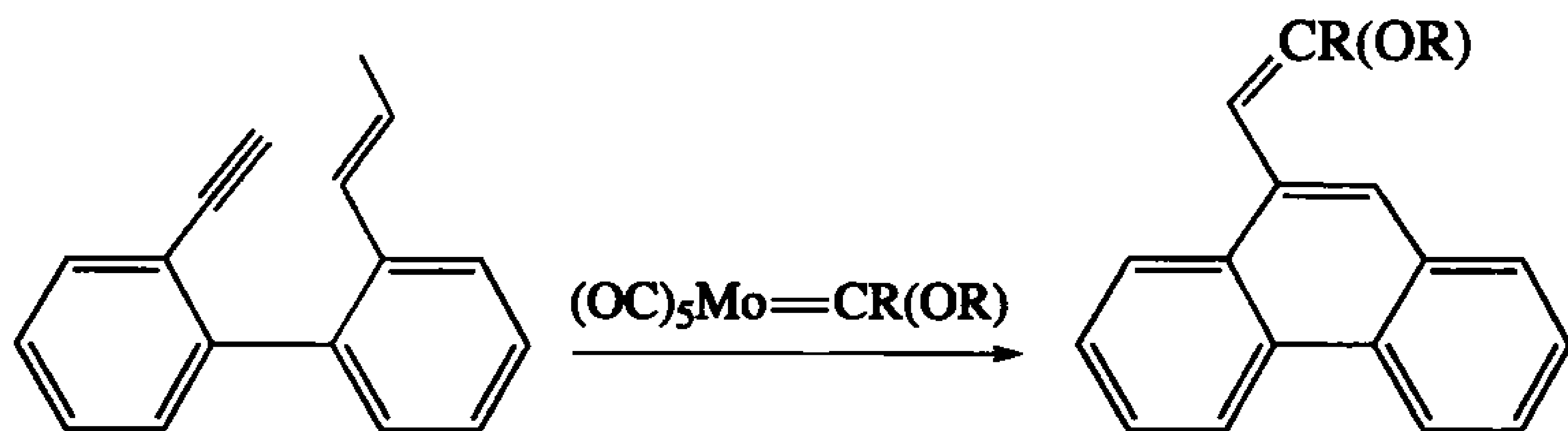

## 练　习　题

1. $Cp_2TiCl_2$ 和 $AlMe_3$ 反应产生 $Cp_2Ti(\mu\text{-}Cl)(\mu\text{-}Me)AlMe_2$。试推导其机理。

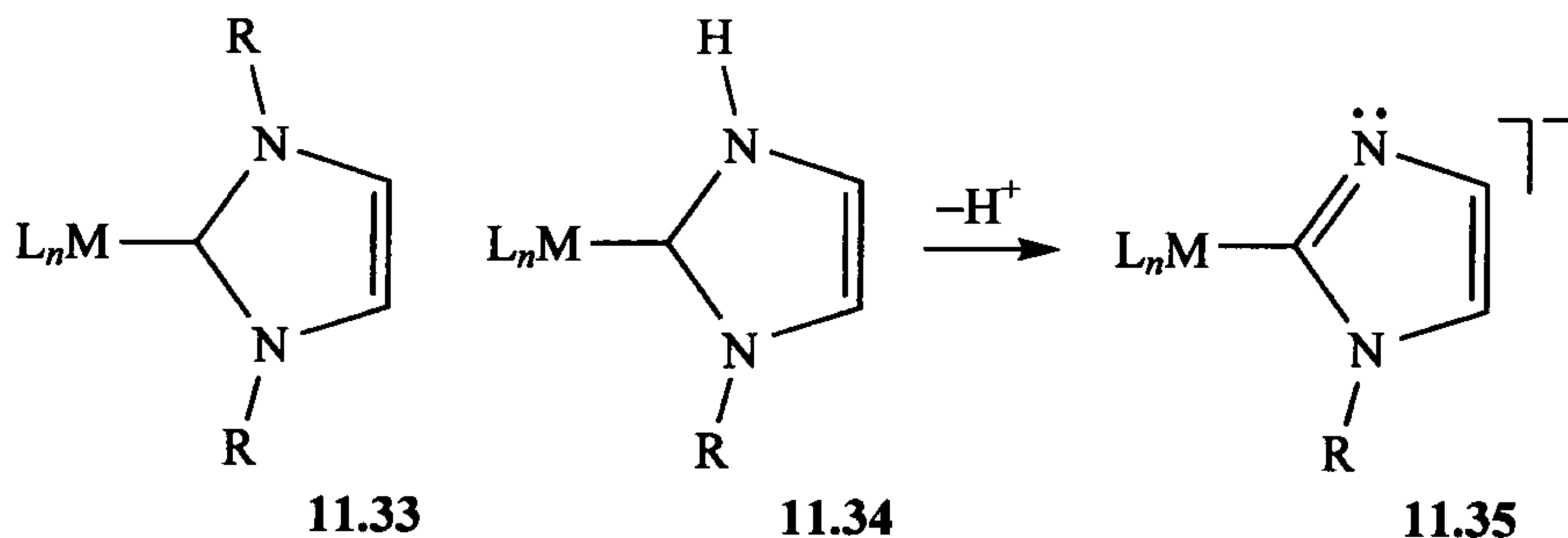
2. 提出一个可行的机理，并给出验证机理的实验方案。




3. 对于式 4.31 的反应你能提出一个机理吗？
4. (1)我们可以认为 $Ph_3P{=}CH_2$ 是一个主族元素的卡宾配合物。它具有 Fischer 还是 Schrock 特征？利用图 11.1 原理解释之。
   (2)把 O 看成卡宾 $CH_2$ 的等电子体时，$Re({=}O)Cl_3(PPh_3)_2$ 也可以认为是卡宾，利用图 11.1 的原理能否推断出 M=O 的亲核性比相应的 $M{=}CH_2$ 是强还是弱？
5. 给出下面反应的机理。




6. 前线轨道的电子填充变化会影响 $CH_2$ 基团的方向吗？按照图 11.2 所示的方向，画出等电子体$[Cp_2W({=}CH_2)Me]^+$的结构图，它有一个亲电的亚甲基。这个假想的$[Cp_2W({=}CH_2)Me]^+$中 $CH_2$ 的方向如何？这个配合物稳定吗？
7. 为什么 NHC(如 **11.33**)被认为是中性的 2e 给电子 L 配体，尽管它的 M—C 键类似于阴离子 X 配体 M—Ph？**11.34** 是 L 配体还是 X 配体？它是如何去质子化生成 **11.35** 的？



# 第 12 章　有机金属化学的应用

有机金属化学的催化应用涉及前面章节所讨论过的中间体和反应路径。例如，目前在有机和聚合物合成中日益得到广泛应用的烯烃复分解反应（式 12.1）就经过了金属卡宾中间体过程。现代聚合物合成中一个关键的进展是使用不饱和烷基配合物进行的烯烃聚合反应，这在通过对分子结构的控制来调控聚合物的性质方面达到了一个空前的水平。水煤气转换和相关的反应为 $H_2$ 和乙酸的合成提供了一条简便的途径，具有重要的商业价值。C—H 活化是指不活泼的 C—H 键催化断裂的一类反应。在本章最后我们将考察一些有机金属材料。关于有机应用的详细讨论在第 14 章进行。

## 12.1　烯烃复分解反应

烯烃复分解反应[1]是一类很独特的化学反应（式 12.1），Grubbs、Schrock 和 Chauvin 三位化学家因在此方面的突出贡献而共享了 2005 年度诺贝尔化学奖。引人注目的是，该反应过程中烯烃分子内键能最强的 C=C 双键发生断裂，生成的 RHC= 片段和其他烯烃双键进行交换。烯烃复分解反应最初发展于工业界[2]，且仅用于简单烯烃的工业生产，因为当时使用的催化剂对底物中一些官能团不兼容，而且该反应也不为有机化学家所熟知。随着对底物兼容性更好、更通用的催化剂的开发以及有关复分解反应知识更广泛的传播，复分解反应在功能化烯烃的工业生产、有机合成及高分子合成中的应用日益广泛。



$$RCH=CHR + R'CH=CHR' \xrightleftharpoons{\text{catalyst}} 2RCH=CHR' \qquad (12.1)$$

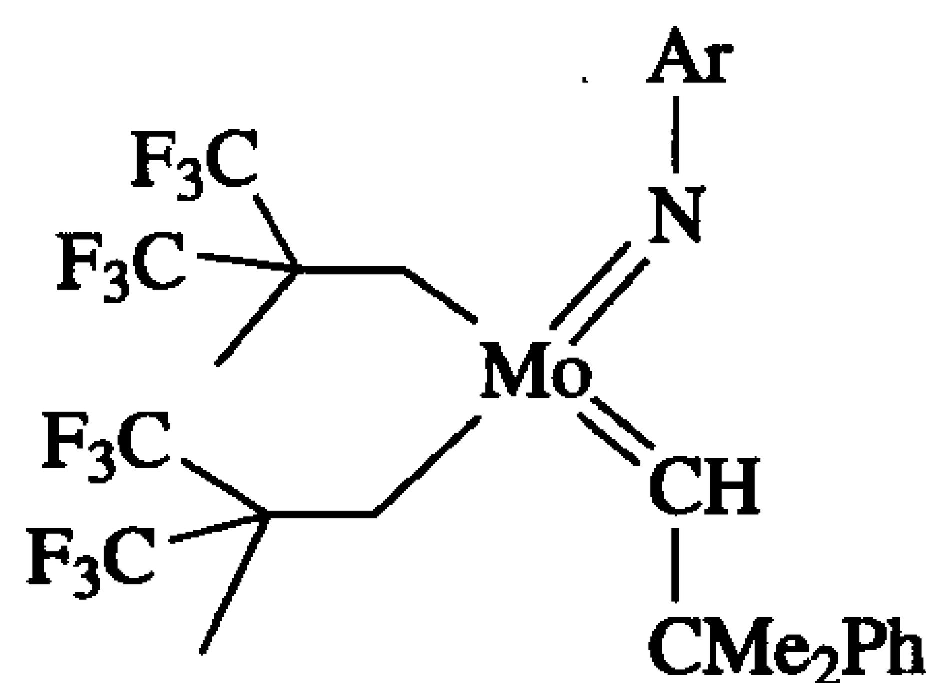
反应能通过不断除去易挥发性产物如 $C_2H_4$ 来驱动（式 12.2）。



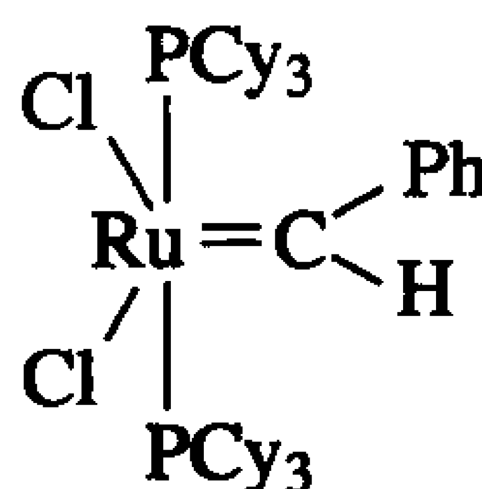
$$2RCH=CH_2 \xrightarrow{\text{catalyst}} 2RCH=CHR + C_2H_4\uparrow \qquad (12.2)$$

使复分解反应得以广泛应用的关键步骤是寻找对有机官能团兼容性更好的催化剂。这需要将目光移到元素周期表右边。早期发现的钛催化剂用得最少，因为前过渡金属具有较高的亲氧性，容易和含有杂原子的官能团作用（RCOOH>ROH>$R_2CO$>$RCO_2R$>C=C）。钼和钨催化剂的性能居中，而钌催化剂与 C=C 键的作用比与杂原子更强（C=C>RCOOH>ROH>$R_2CO$>$RCO_2R'$）。铑金属过于靠右而不能彻底地催化复分解反应，其关键的金属卡宾中间体趋向于使烯烃环丙烷化。Grubbs 发现的 Ru 催化剂（**12.1**）最容易操作，但有时需要使用更加活

泼的 Schrock 钼催化剂[3]。复分解反应催化剂的应用将在第 14 章讨论。



Schrock catalyst
($Ar = C_6H_3\{2,6\text{-}i\text{-}Pr\}_2$)

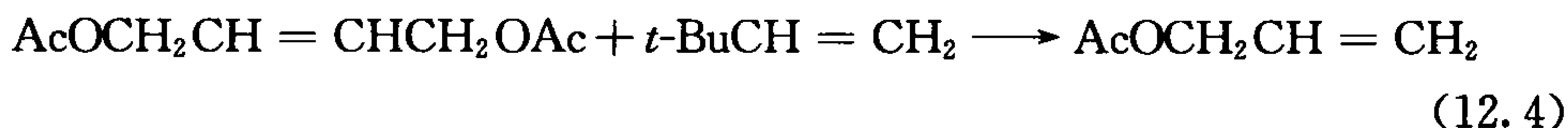


**12.1**
Grubbs catalyst

根据反应底物和产物的性质可以将烯烃复分解反应分成几种类型。如式 12.1 所示的反应称为简单复分解反应(simple metathesis)。有两种底物进行的可逆复分解反应称为交叉复分解反应(cross metathesis,CM)。如果其中一种产物是挥发性的(式 12.2),则可以推动反应向右进行,使底物完全转化为产物。否则反应最终只能达到平衡状态(式 12.3)。通过对 R 和 R′基团的选择可以使反应在动力学上对交叉产物有利。比如在式 12.4 中,烯烃 $t$-BuCH=$CH_2$ 由于空间拥挤而不能发生自身的复分解反应,其过量存在时交叉产物的收率可达 93%[1]。

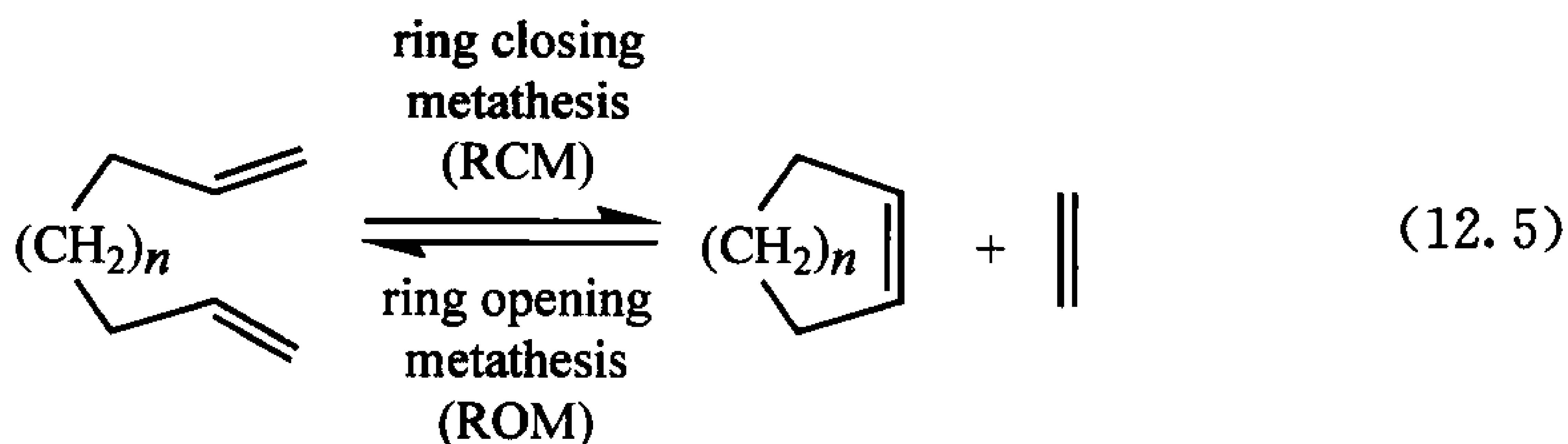


$$RCH=CHR + R'CH=CHR' \rightleftharpoons 2RCH=CHR' \tag{12.3}$$



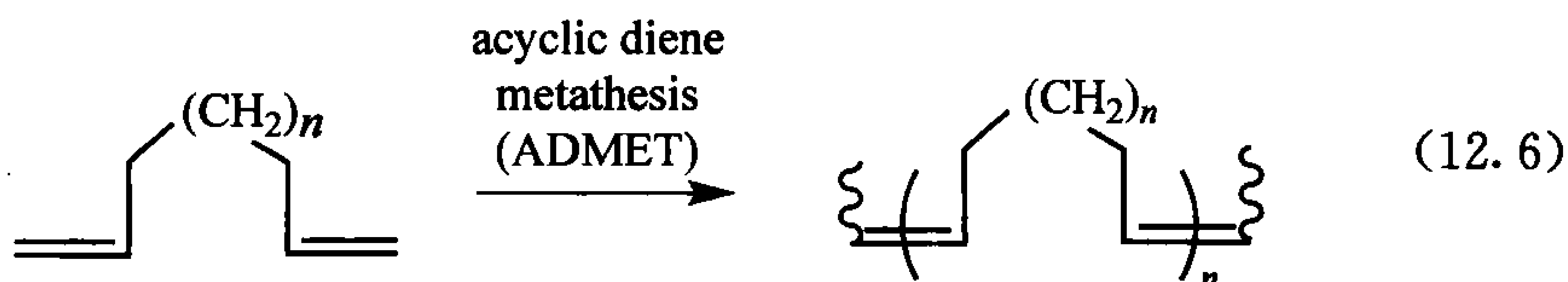
$$AcOCH_2CH=CHCH_2OAc + t\text{-}BuCH=CH_2 \longrightarrow AcOCH_2CH=CH_2 \tag{12.4}$$

非共轭二烯烃可发生环合复分解反应(ring-closing metathesis,RCM),特别是当生成的环状分子没有张力时(式 12.5)[1]。式 12.5 所示的逆反应是开环复分解反应(ring-opening metathesis,ROM),且 $C_2H_4$ 过量对开环反应有利。

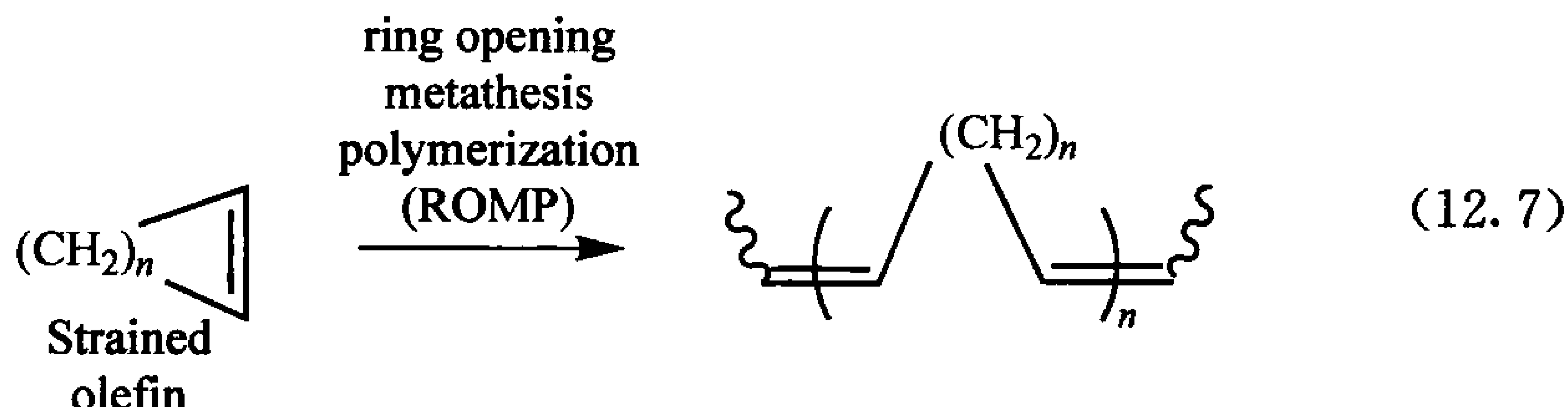



复分解催化剂的效率非常高,足可以用于烯烃的聚合反应。人们知道最多的是非环二烯复分解反应(acyclic diene metathesis,ADMET,式 12.6)和开环聚合复分解反应(ring-opening metathesis polymerization,ROMP,式 12.7)[1]。对于后者,环张力(典型 norbornene 的环张力大约为 15 kcal/mol)是开环的驱动力。ADMET 和 ROMP 被认为是活的聚合反应,因为形成的产物是带有催化活性的金属卡宾配合物[$Cl_2L_2Ru$=CH—{P}],{P}代表聚合物链。若第一个单体 A 反应完后再加入第二个单体 B,则生成了嵌段共聚物(…AAAABBBB…)。这种聚合物具

有与由均聚物 $A_n$和 $B_n$简单混合得到的物质或者自由共聚物(…AABABB…)性质不同的特点。而且,聚合反应对单体的官能团的兼容性也很好。



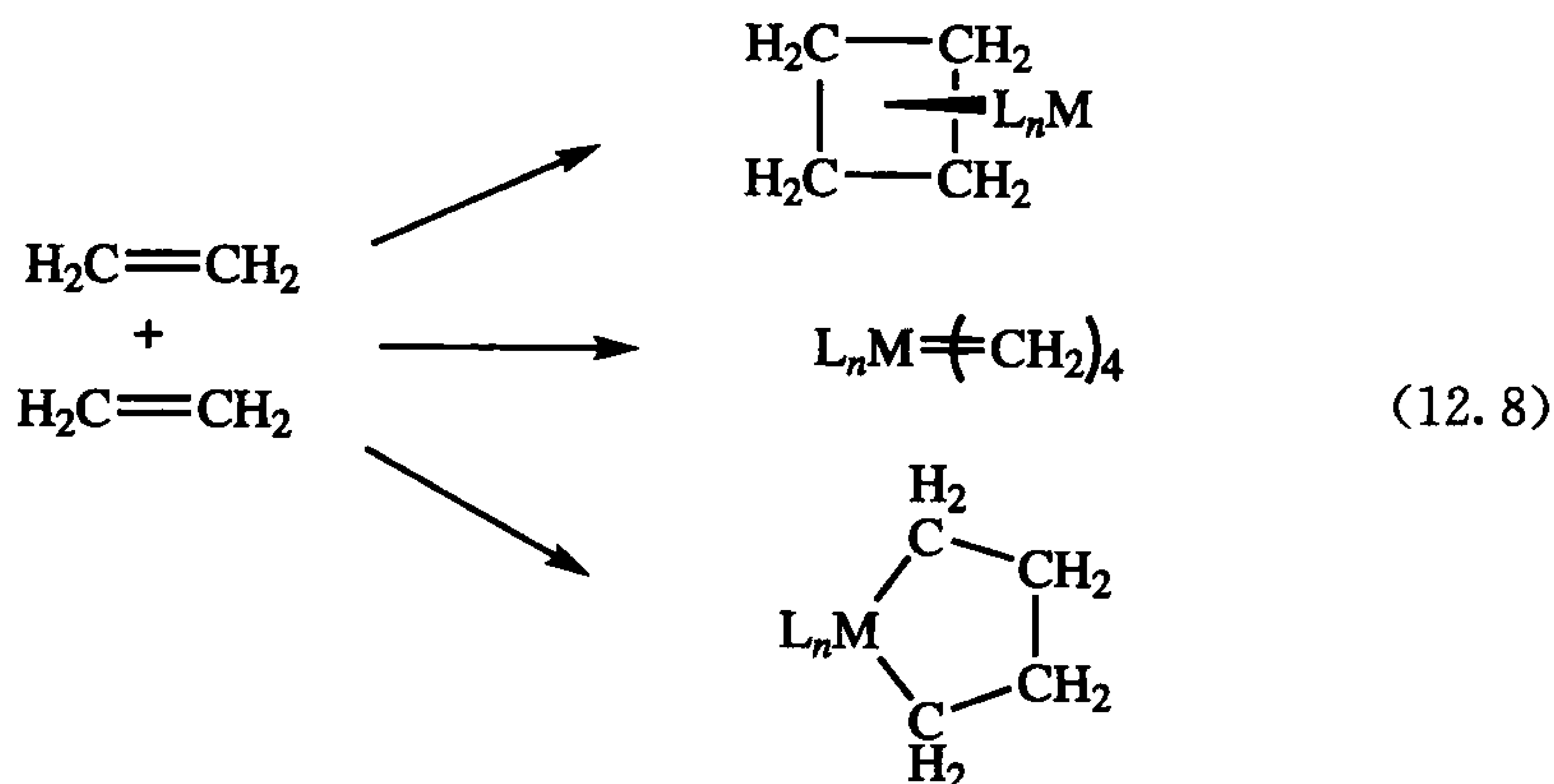

(12.6)



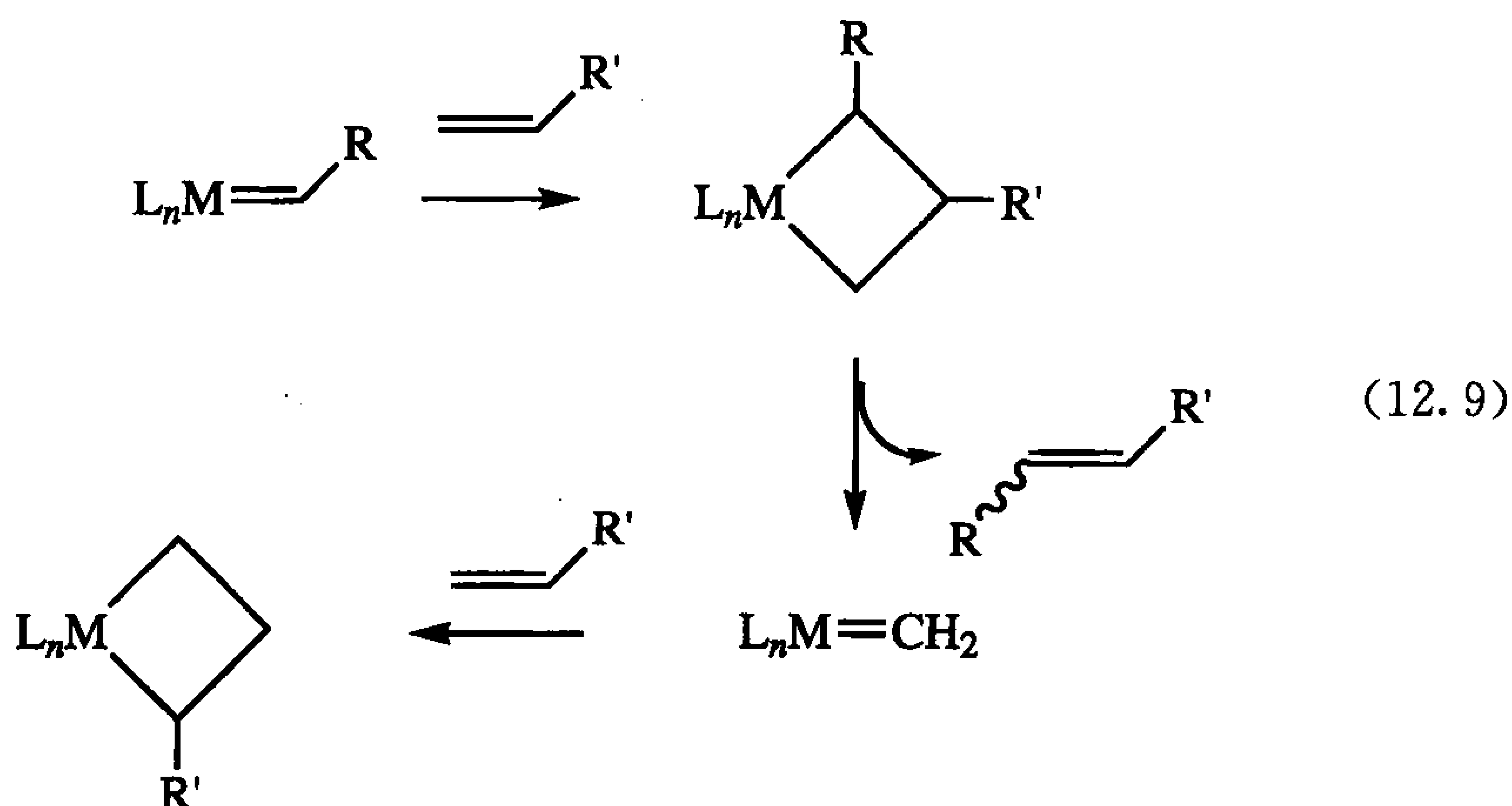

(12.7)

### 12.1.1　反应机理[4]

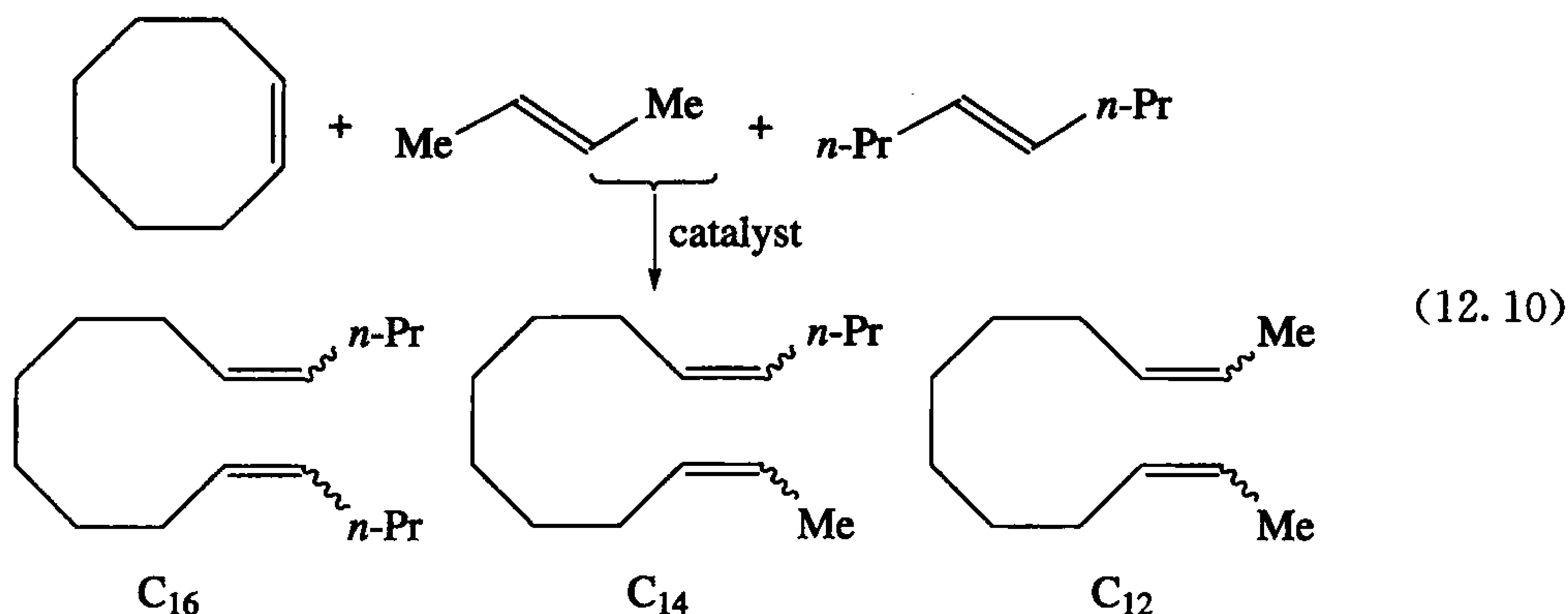
20 世纪 70 年代,复分解反应发现后,人们对其机理提出了多种假设(式 12.8)。有人认为生成环丁烷金属配合物,但反应中并不形成环丁烷,而且另外加入的环丁烷也不参与反应。Pettit 提出了四卡宾配合物,比如,底物是乙烯时生成 $M(=CH_2)_4$,但金属中心的配位数目多得不合理。另外一种假设是由两个烯烃分子氧化偶联而形成金属环戊烷中间体,但却不清楚它如何进行适当的重排。这些机理后来被证明是错误的。而在更早(1971 年)的一篇文章中 Hérisson 和 Chauvin 提出了正确的机理[5],但由于该文发表在一本聚合物杂志上而完全逃过了有机金属界的注意。他们设计了一系列的"双交叉"实验以确定两种烯烃是按式 12.8 所示的几种机理同时连到金属上(成对机理),还是烯烃一个一个地转化(非成对机理)。式 12.9 所示的 Chauvin 非成对机理显示,原来的卡宾先与一个烯烃作用生成金属环丁烷,然后再以不同的方式(式中的虚线)进行断裂得到一个新的烯烃和一个与原来不同的卡宾。




(12.8)



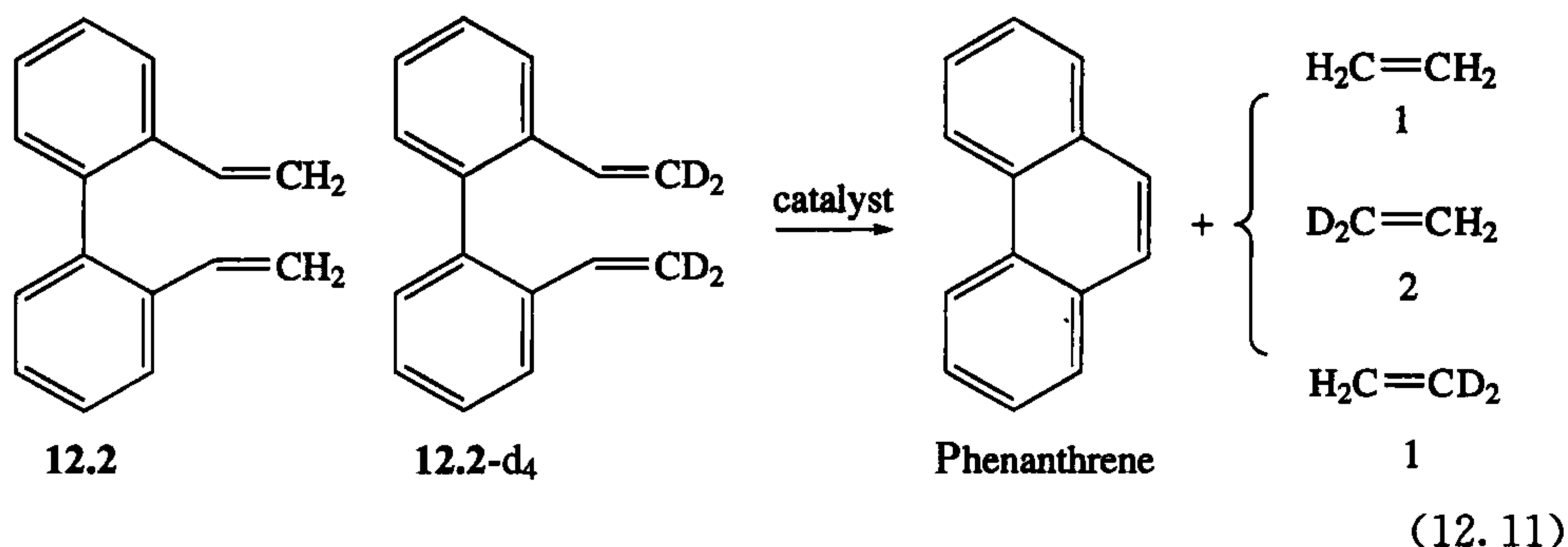

如式 12.10 所示是一组经过精心设计的重要的双交叉实验，若反应是成对机理，那么在反应的开始阶段应该只得到由其中两种烯烃生成的产物（例如，式 12.10 中 $C_{12}$ 和 $C_{16}$ 两种产物），而不会包含三种烯烃片段的双交叉产物（式 12.10 中 $C_{14}$）；相反，若反应是非成对机理，则会有 $C_{14}$ 产物生成。成对机理要求在反应的初期没有 $C_{14}$ 产物；在反应后期，无论什么机理，双交叉产物都会通过 $C_{12}$ 和 $C_{16}$ 进一步的复分解反应生成。




确定不同反应时间的 $C_{12}$、$C_{14}$ 和 $C_{16}$ 的量，并将比值 $[C_{14}]/[C_{12}]$ 与 $[C_{14}]/[C_{16}]$ 外推至时间零点。如果是成对机理，那么这些比值在时间零点的值将是零，否则不等于零。结果显示，反应是按照非成对机理进行的：以 $MoCl_2(NO)_2(PPh_3)_2/Me_3Al_2Cl_3$ 作为催化剂，$[C_{14}]/[C_{12}]$ 与 $[C_{14}]/[C_{16}]$ 的外推值分别为 0.7 和 8.35。成对机理的坚定支持者曾提出“黏附烯烃”假设。他们认为：烯烃一旦通过成对机理发生复分解反应，将被保留在金属活性中心而不是立即被释放到溶液中；与此同时，单交叉产物可以进行多次复分解反应，这样只有双交叉产物才被释放到溶液中，并被检测出来。这种假设成为成对机理的救命稻草，需要更复杂的实验来验证

这个新假设。

为了对它进行验证，最初的复分解产物一定不能发生自身的复分解反应，这样才能确保我们检测到的是最初的产物。可能最好的例子如式 12.11 所示。在特定的钼催化剂的作用下，底物 **12.2** 转化为乙烯和菲。由于这些产物都不能进一步发生复分解反应，因此产物中最初的同位素分布能真正反映一次催化循环。这反向的双交叉反应结果显示，所得到的乙烯产物中 $d^0$、$d^2$ 及 $d^4$ 的比例是 1∶2∶1。从而成功地捍卫了非成对机理而否定了"黏附烯烃"假设。直到 20 世纪 70 年代末期，非成对机理才得到大家公认。




(12.11)

### 12.1.2　交叉复分解反应的选择性

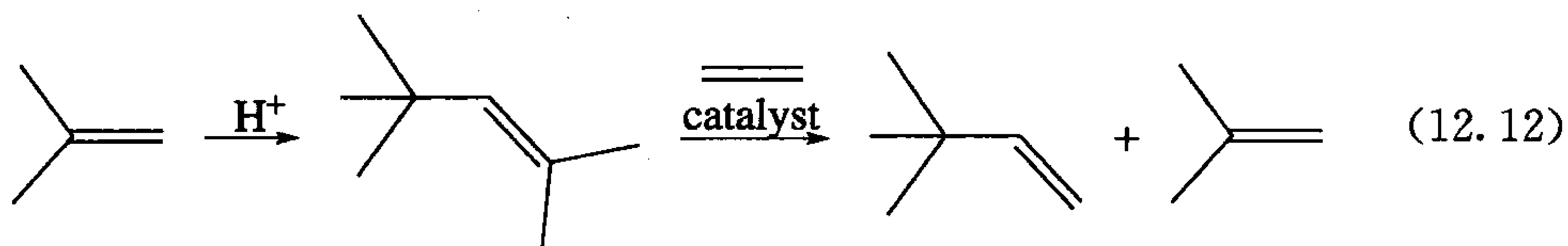
根据烯烃进行复分解反应的难易情况，可将它们分为不同类型[4]。类型 I 容易发生同型二聚反应，同型二聚体本身具有反应活性。类型 II 活性稍低，同型二聚体显示很小或没有活性。类型 III 不能发生同型二聚反应，但是可以和另一种活性更高的烯烃发生交叉复分解反应。类型 IV 完全没有活性。烯烃属于哪种类型取决于反应所用的催化剂是第一代催化剂 $RuCl_2(PCy_3)_2(CHPh)$ 还是第二代 NHCs 催化剂 **12.1**。比如，对于第一代催化剂，1,1-二取代烯烃属于第 IV 类，而对于活性更高的第二代催化剂来说则属于第 III 类。与此类似，对于第一代催化剂，苯乙烯属于第 II 类，而对于第二代催化剂则属于第 I 类。选择不同类型的烯烃可以实现选择性的烯烃复分解反应。例如，使用第二代催化剂，苯乙烯和 $Me_2C{=}CH_2$ 有望进行选择性交叉烯烃复分解反应。属于同种类型的烯烃之间将会发生所有可能的复分解反应，并得到相应的混合物。

### 12.1.3　商业应用[6]

在我们下一节讨论的 SHOP 工艺(the Shell higher olefins process)和 ROMP 聚合反应(式 12.7)中，烯烃复分解反应起着关键的作用。

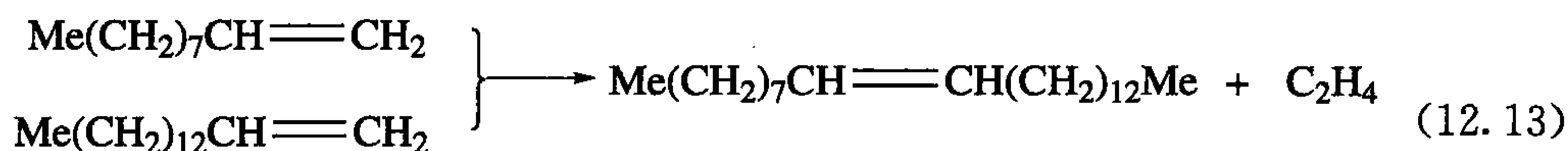
合成二甲基丁烯，首先是异丁烯在酸催化下发生二聚反应，接着二聚产物与乙

烯进行复分解反应得到二甲基丁烯和异丁烯。二甲基丁烯是生产人造麝香的中间体。




(12.12)

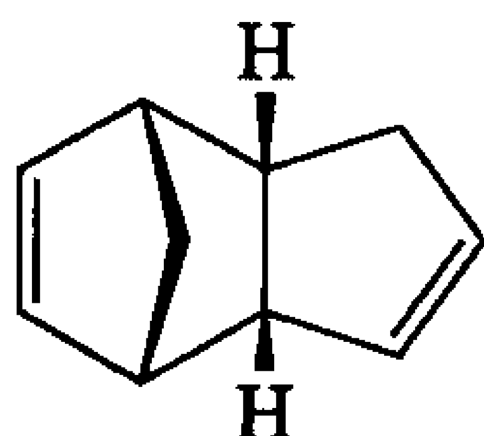
商业合成家蝇信息素(**12.3**)展示了通过除去易挥发烯烃产物即乙烯来驱动复分解反应这一技术。通过蒸馏很容易分离出不想要的非交叉产物。遗憾的是,共催化剂烷基铝的存在严格限制了可与该催化体系兼容的官能团范围。




(12.13)

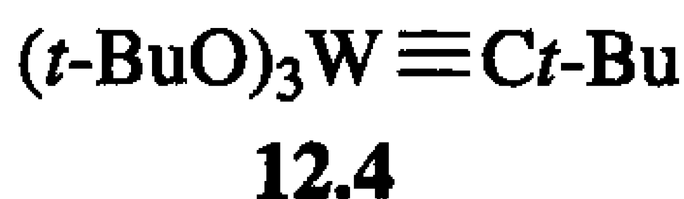
**12.3**

商业上也可以用 Grubbs 型烯烃复分解催化剂来合成特种高分子。二环戊二烯进行 ROMP 反应可得到聚二环戊二烯;单体存在的第二个 C=C 键可以导致交联反应发生,使材料具有异常高的强度。这些材料甚至只能让子弹穿透几厘米!已经证实,直接反应注入成型是可行的,即将单体和催化剂注入到加热的模板里就得到一定形状的物体。这些高分子材料正被用来制造体育设备,其他的应用也在酝酿之中。

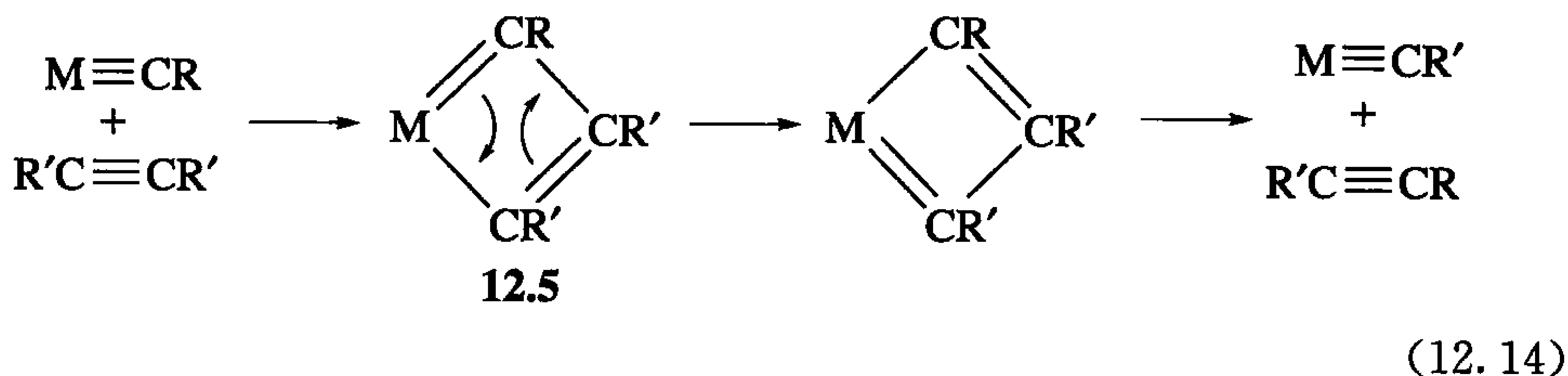



Dicyclopentadiene

在配合物$(t\text{-BuO})_3W\equiv C(t\text{-Bu})$(**12.4**)[7]的催化下,炔烃也能发生复分解反应。很明显,反应经过一个金属钨环丁二烯活性中间体(**12.5**),如式 12.14 所示。




**12.4**




(12.14)

## 12.2　烯烃二聚、低聚和聚合反应

根据 Cossee 机理，烯烃的二聚、低聚和聚合反应都是依赖烯烃对 M—C 键的重复插入而形成新的 C—C 键(图 12.1)[8]。只不过这三种反应在链增长和链终止的相对速率上有所不同。链增长是由插入反应产生的，而链终止通常是由 $\beta$ 消除产生的。假如链终止速率非常快，那么烯烃将发生二聚反应。如果链终止很慢，则将得到高分子聚合物，例如用 Ziegler-Natta 催化剂和茂金属催化的反应。在链终止速率居中的情况下，将形成 $\alpha$-烯烃低聚物(图 12.1)，如 SHOP 工艺。尽管我们把这些反应分开进行讨论，但是它们是密切相关的。

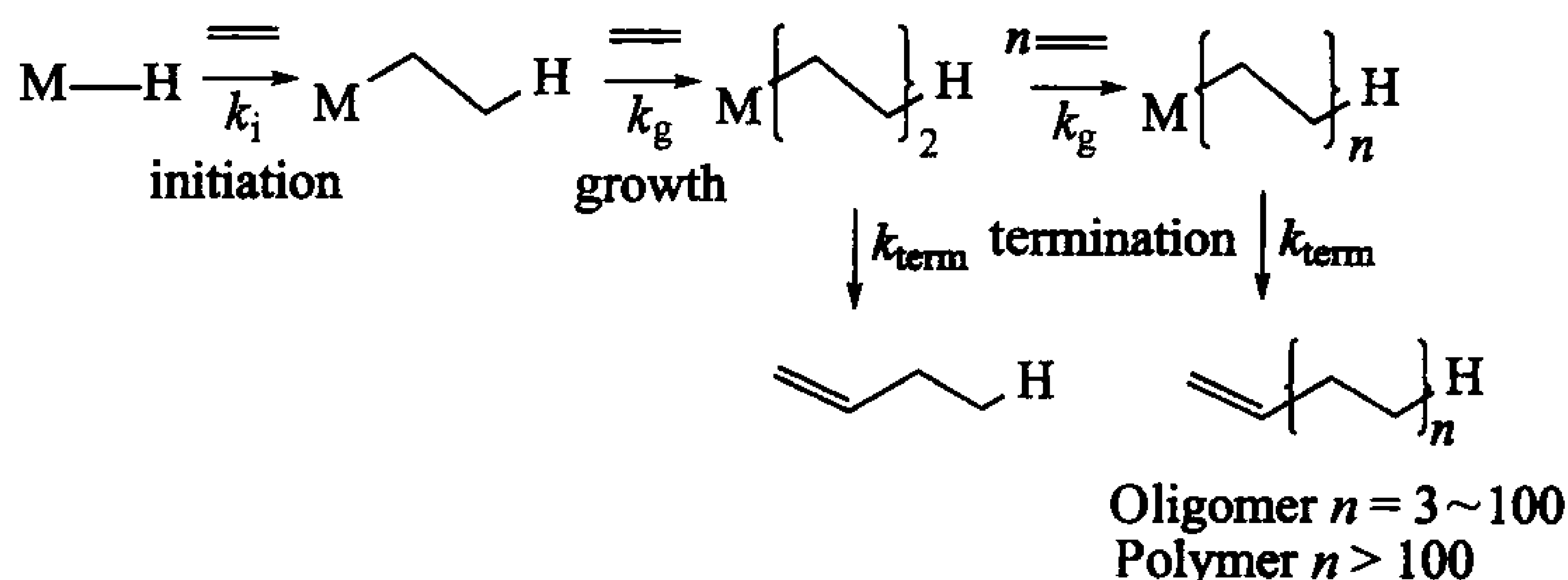
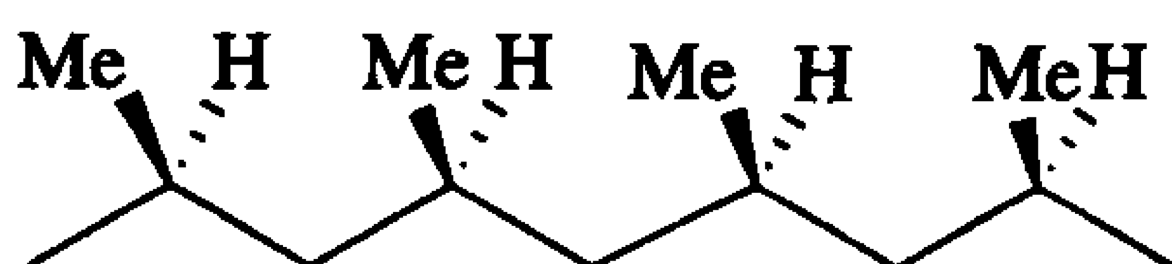



图 12.1　插入和 $\beta$ 消除的相关速率决定着 Cossee 机理中的二聚、低聚和聚合反应产物中的 $n$ 值。慢的 $\beta$ 消除导致高的 $n$ 值

烯烃聚合反应[8]是商业应用中最重要的催化反应之一，对高分子和材料科学有重要的贡献。Ziegler-Natta 催化剂每年用来合成超过 1500 万 t 的聚乙烯和聚丙烯。Ziegler 和 Natta 两位科学家因为发明了该催化剂而共享了 1963 年度诺贝尔化学奖。Ziegler-Natta 催化剂与早期的复分解反应催化剂非常类似，是由烷基铝试剂与高价态前过渡金属配合物组成的混合物。最有名的 Ziegler-Natta 催化剂是 $TiCl_3/Et_2AlCl$，其在 25℃，1 atm 的温和条件下具有活性；而热聚合则需要苛刻的条件(200℃，1000 atm)。Ziegler-Natta 催化剂不但催化条件温和，而且支链产物比热聚合少得多。丙烯聚合可得到高度立体规整的结晶性物质，在长的分子链中，相邻的碳原子是以头尾相连接的，这称为全同立构聚合物(**12.6**)。由于催化剂活性中心处于 $MgCl_2$ 负载的 $TiCl_3$ 微晶上，所以商业用催化剂是非均相催化剂。

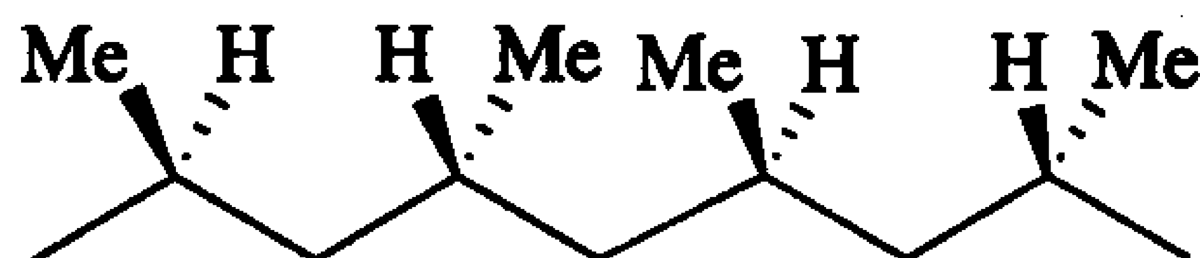



全同立构聚合物

**12.6**

均相的 Ziegler-Natta 催化剂很快就被开发出来，最常见的可用通式$[LL'MCl_2]$（M=Ti，Zr 或 Hf）表示，其中 L 和 L'指系列 C-给电子配体或 N-给电子配体。由于最初的 L 和 L'是环戊二烯基，因此当时将它们统称为茂金属催化剂。后来随着配体的改进，出现更多其他类型的配体，所以现在也把它们称为单中心催化剂。

这些催化剂对高分子工业产生革命性的影响，因为通过改变 L 和 L'就可以对聚合物的微观结构进行精细的控制。例如通过对高分子链上分子的连接方式、分散性以及相对分子质量分布等进行控制，进而实现对高分子材料的物理性质进行调控。茂金属聚合物可以被设计成非常坚韧的材料，可作为弹性体，或者具有易于热封、光学性能优异及加工性能良好的特性，因此可在某些领域中代替更昂贵的聚合物，如聚氨酯。而在茂金属催化剂发现之后得到的纯的间同立构聚丙烯(**12.7**)，比其他形式的聚丙烯更柔韧更透明，可用于食品储存包装膜和医药方面。全球茂金属聚合物的年产量超过 $2\times10^9$ lb*。




间同立构聚丙烯

**12.7**

$Cp_2ZrCl_2$首先要用甲基铝氧烷（MAO，$[MeAlO]_n$）进行活化，甲基铝氧烷是由$AlMe_3$部分水解得到的一种结构尚不清楚的低聚物。首先用 MAO 进行甲基化得到 $Cp_2ZrMe_2$，接着 MAO 通过攫取 Zr—Me 中的甲基负离子 $Me^-$ 而形成电子数为 14 的活性中间体$[CpZrMe]^+$，并被没有配位的$[Me\{MeAlO\}_n]^-$所稳定。

### 12.2.1 微观结构

茂金属催化得到的聚乙烯是严格线形而没有支链的，称为线形低密度聚乙烯（linear low-density polyethylene，LLDPE）。而其他催化工艺生产的聚乙烯是支链产物，性能较差。

茂金属催化得到的聚丙烯几乎是非常规整的头对尾的结构。全同立构聚丙烯(**12.6**)中甲基排列使高分子链呈螺旋式立体柱形结构，让人们联想到蛋白质的 $\alpha$ 螺旋结构。这样的高分子是手性的，形成全同立构聚丙烯的催化剂也是手性的。由于催化剂通常具有两种手性，因此左右两种手性的高分子是等量的。

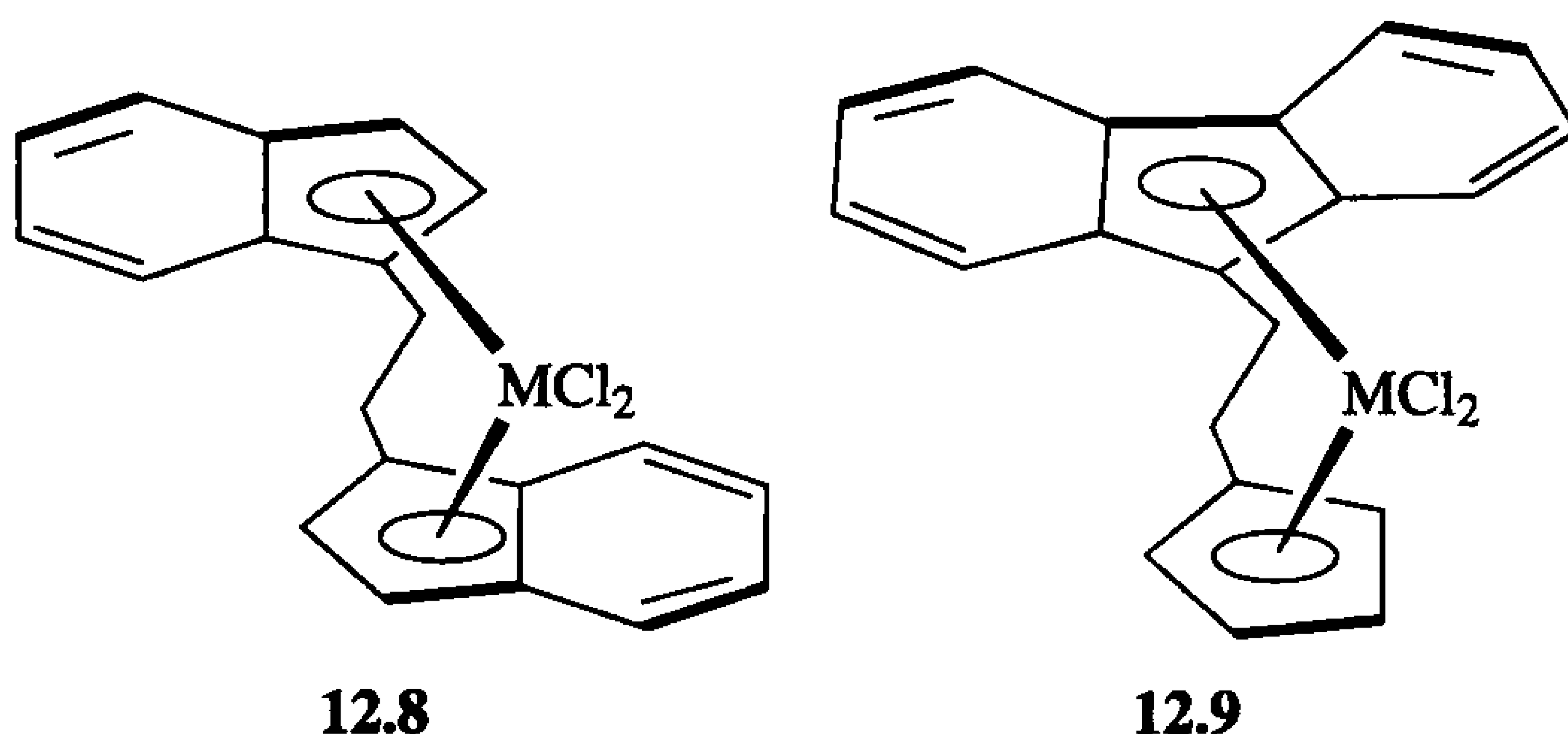
由没有手性的催化剂催化得到的间同立构聚丙烯没有手性。它的主链倾向于采用二维 *Z* 构型(**12.7**)。

---

* lb 为非法定单位，1lb=0.453 592kg。

### 12.2.2　催化剂类型

茂金属催化剂 **12.8** 是高选择性的全同立构聚丙烯催化剂。它没有对称面，因此是手性的。与第 9 章讨论过的不对称加氢催化剂类似，**12.8** 也存在一个 $C_2$ 对称轴，所以 **12.8** 和 **12.9** 中的两个被 Cl 配体占据的键合点具有相同的手性。这样，在聚合的任一步，无论哪一个结合点发生作用，催化剂每次和一个新的丙烯单体结合都能使它以相同的手性进入到高分子链中。




要解释茂金属聚合催化剂如何选择性形成间同立构聚丙烯，就需要假定聚合反应是一步一步进行的，聚合物链从茂金属催化剂的一个结合点转移到另一个结合点，就像汽车上的雨刮器。当第 $n$ 个烯烃分子插入时，它占据的结合点位于第 $n-1$ 个和第 $n+1$ 个烯烃占据的结合点对面。这合乎情理，因为一旦发生插入，新形成的 M—C 键将自动地在另一个结合点找到自己（图 12.2）。这种模式可能太过简单，因为 $[Cp_2ZrR]^+$ 可能是三角形的，R 基处于分子的对称面上，而不像图 12.2 那样是四面体形的。与抗衡离子形成离子对可以使金属离子四面体化。在低介电常数溶剂中（如在聚合反应的溶剂里），离子对能非常高（>10 kcal/mol），可能在有机金属化学中扮演着比我们目前所想象到的更重要的角色[9]。

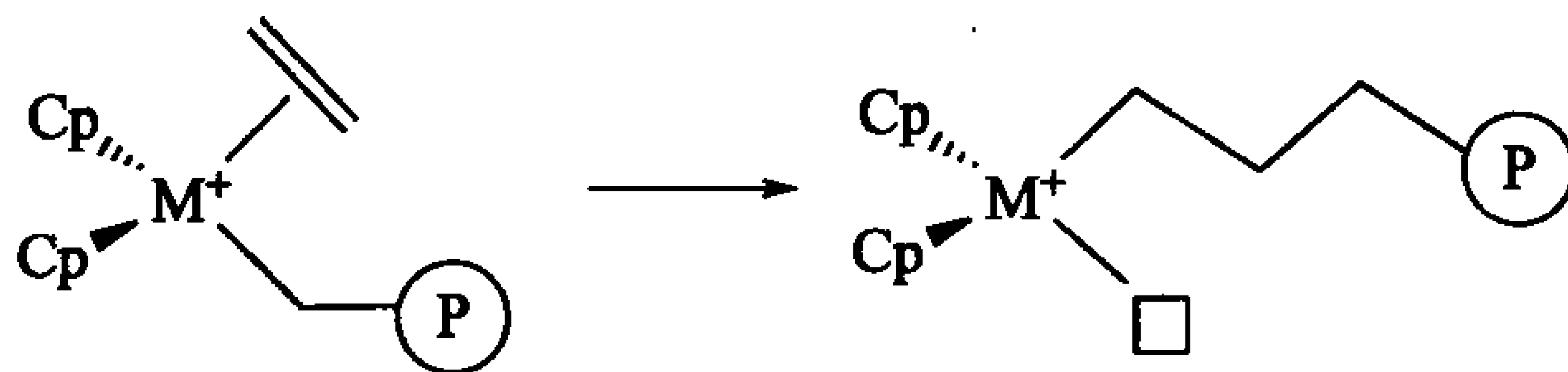



图 12.2　茂金属催化的丙烯聚合的挡风凸齿模型。插入促使 M—C 键连接到聚合链上并从一边移动到另一边

催化剂 **12.9** 是高选择性形成间同立构聚丙烯（**12.7**）的催化剂。每个结合中心局部都具有手性，但是由于整个分子具有对称面，它两个结合点的手性是相反的。由于丙烯分子是连续轮流占据相反的活性中心，它们就以相反的手性连接到增长的链中，从而形成间同立构的聚合物。

通过分子力学，能预测两种类型催化剂中丙烯配合物这一关键中间体的可能结构[10]。对于手性全同立构催化剂 **12.8**，甲基的位置如图 12.3(上)所示，这样下一个丙烯以同样的手性进入并连接到同一个面上(图中的 *re*)。而非手性的间规立构催化剂 **12.9** 刚好相反，下一个丙烯以反向进入并连接到另一面上(先 *re* 后 *si*)。

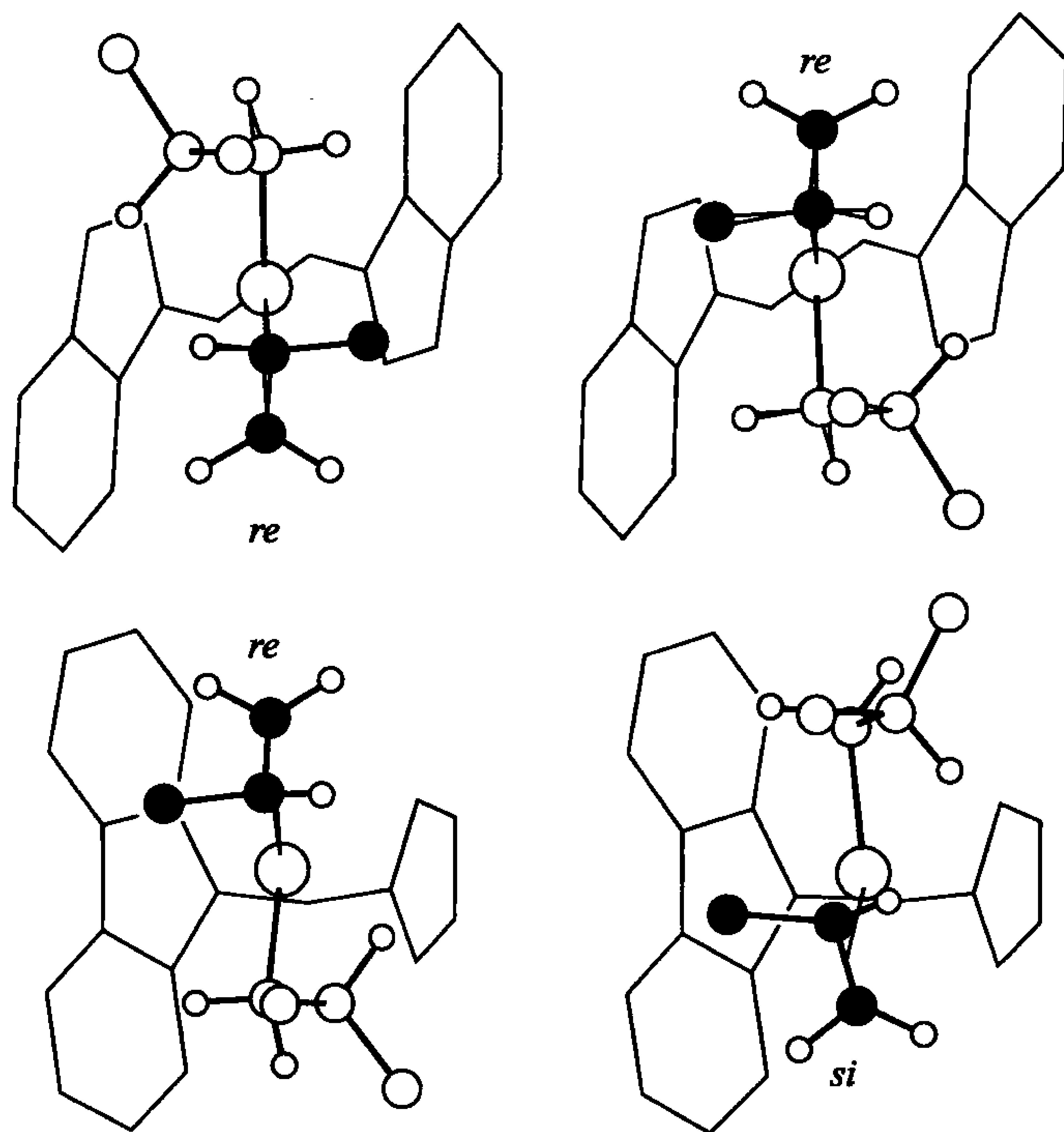



图 12.3　手性茂金属催化剂 **12.8**(上)通过相同的 *re-face* 方式引起选择性聚丙烯(阴影部分)键合并生成全同立构聚合物。非手性茂金属催化剂 **12.9**(下)通过对面方式，先 *re* 后 *si*，导致选择性聚丙烯键合并生成间规立构聚合物(被允许引用自文献[10])

### 12.2.3　Green-Rooney 假设

为什么在这些催化剂中 C=C 键能快速插入到 M—C 键，而在孤立的 18 电子烷基烯烃配合物里这样的插入却非常缓慢？原因可能是金属中心的配位不饱和对反应有极大的加速作用。这允许烷基与金属发生抓氢(agostic)作用而转向烯烃，有利于插入。这是 Green 和 Rooney 假说[11]的一种延伸。Ziegler 等[12]的理论研究工作已揭示了模型中间体$[Cp_2ZrMe(C_2H_4)]^+$中 $CH_3$ 与金属有抓氢作用(图 12.4，左)，正如这类物种形式上所允许的 16 电子结构。甲基的主轴($C_3$)偏转 40%，使 $CH_3$ 的 $sp^3$ 杂化轨道转向烯烃。在插入的过渡态(图 12.4，右)偏转值增加到 46%。

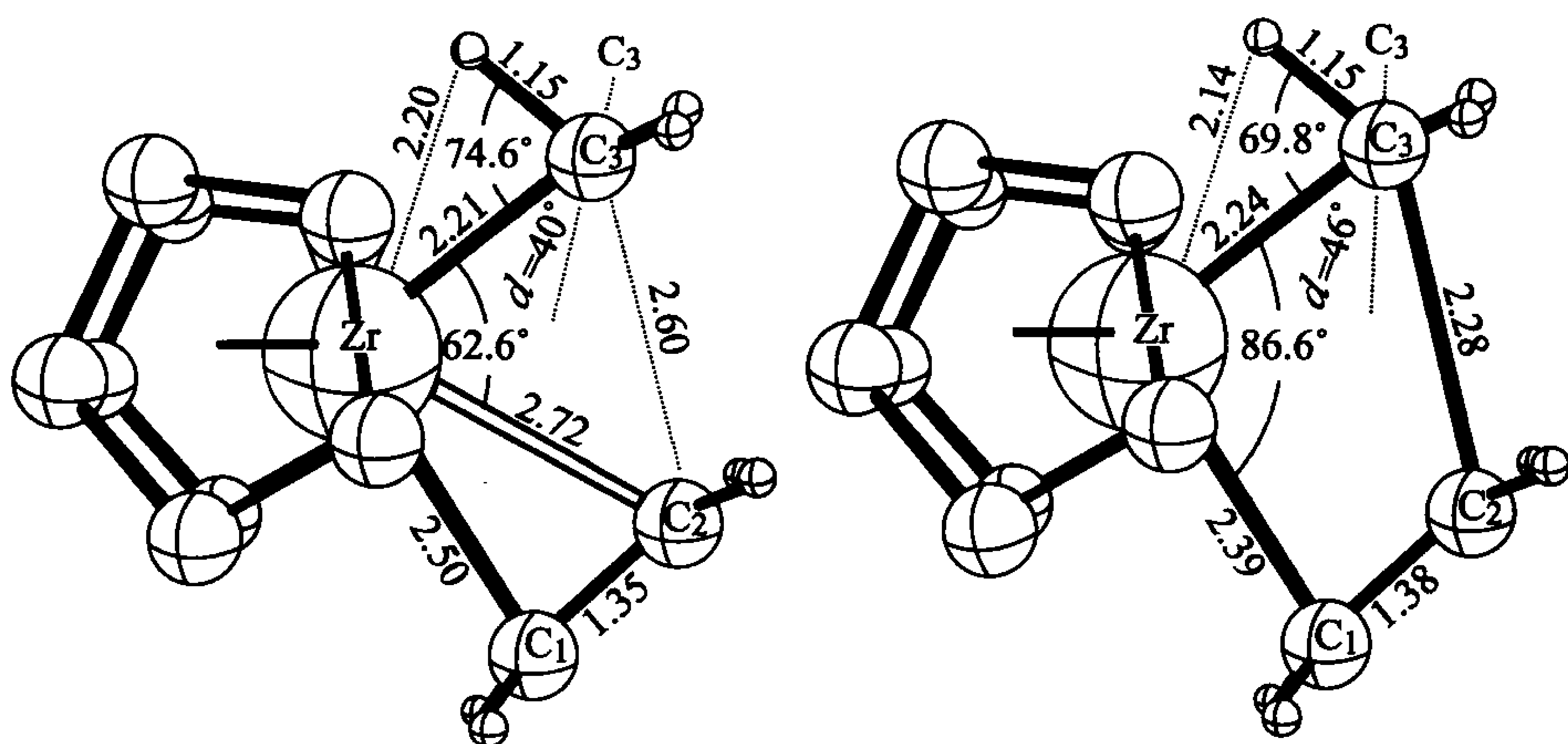
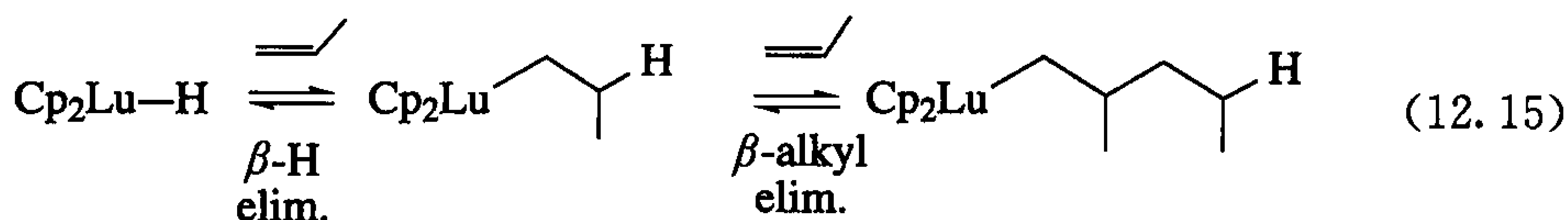



图 12.4　显示抓氢甲基模型中间体$[Cp_2ZrMe(C_2H_4)]^+$的结构(左)。甲基更趋于过渡态(右)。Ziegler 及同事通过 DFT 方法计算得到这一结果(被允许引用自文献[12])

要验证修正后的 Green-Rooney 机理非常困难,但 Grubbs 接受了这一挑战[13],他设计了一个非常巧妙的机理实验以确定是否存在抓氢作用。实验如图 12.5所示[14],即通过 $H_2$的氢解反应终止发生一次插入的反式 *n*-BuCH=CHD 聚合反应。首先 $Cp_2Zr$—H 插入得到 **12.10**,然后经两种方式插入得到 **12.11**。烷基 $RCH_2$和烯烃 R 基相互远离对方不仅是合理的而且有利于进一步反应。**12.11a** 和 **12.11b** 都可以形成。如果按照纯粹的 Cossee 机理,它们之间的比例预计为 50∶50,而根据改进的 Green-Rooney 机理[11],它们之间的比例取决于 C—H 和 C—D 两者中谁更容易与金属中心发生抓氢作用。如图 10.10 所示,C—H 更易发生抓氢作用,因此我们预测赤式构型的产物占优势(图 12.5)。通过$^2$H NMR 分析,实验得到的赤式与苏式的比例为 1.3∶1,因此 Green-Rooney 机理[11]更符合事实。

在研究 *f* 区金属催化剂时,Watson 和 Roe[15]发现了这样一个特别的体系,即烯烃对 Lu—R 键的连续插入是分步进行的(式 12.15)。不但烯烃的插入,而且其逆反应即烷基的 $\beta$ 消除反应和氢原子的 $\beta$ 消除反应均可以观察到这种现象。对 *d* 区金属催化剂来说,这种烷基的 $\beta$ 消除反应通常是不可能发生的;可能是 *f* 区金属 M—R 键解离能较大使这些反应在热力学上更容易进行。




(12.15)

大多数后过渡金属只能催化烯烃发生二聚或者低聚反应(低聚物包括三聚物、

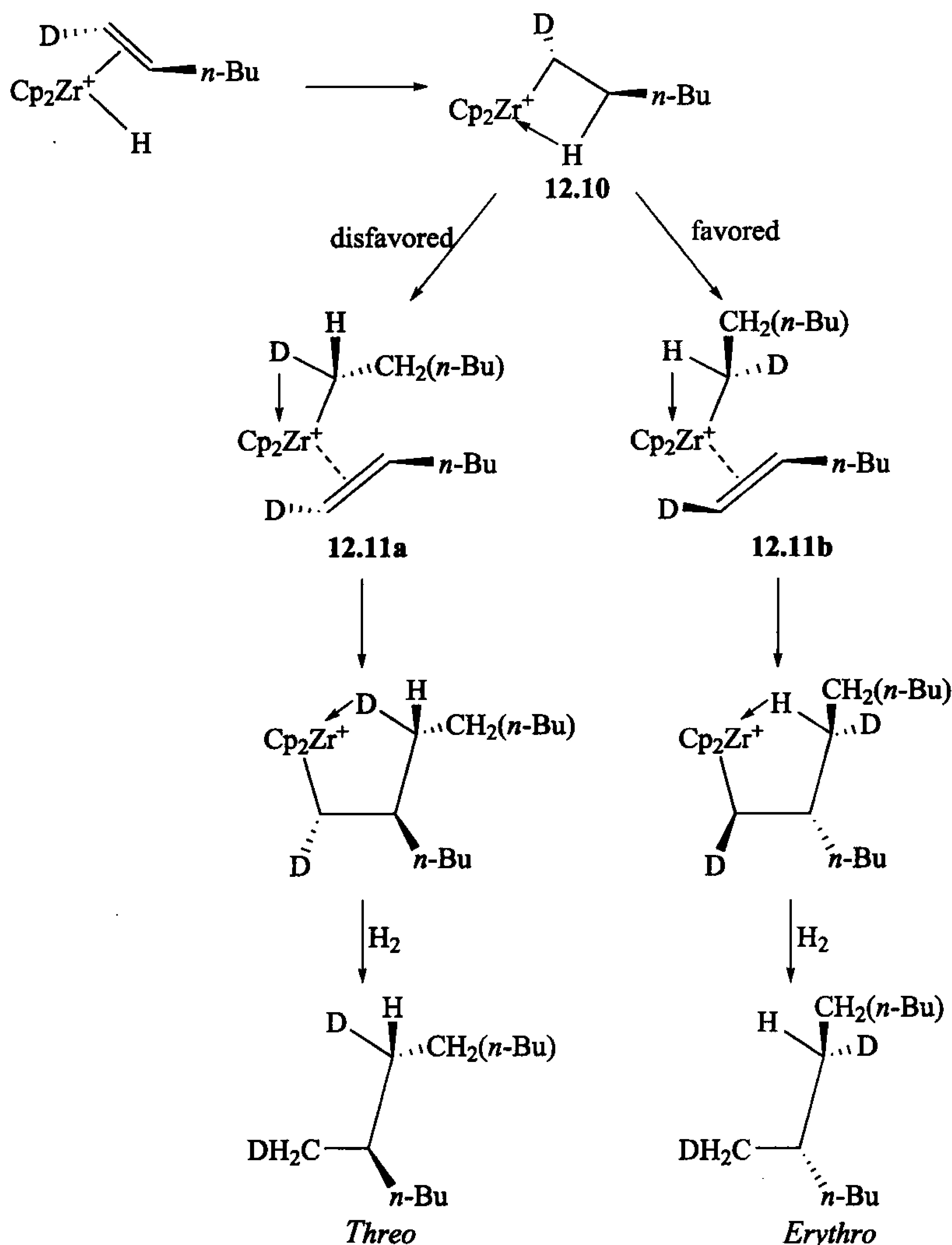


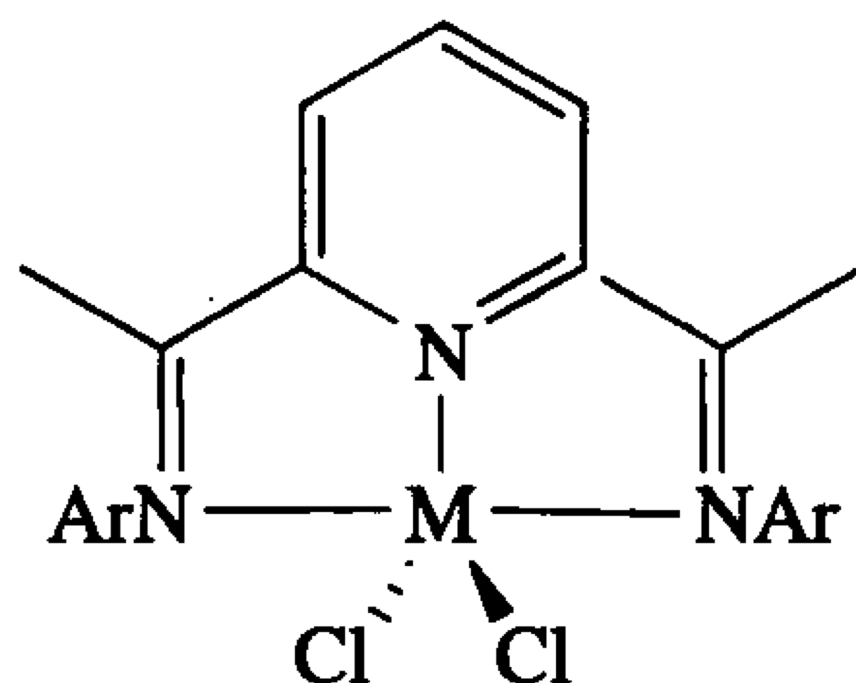

图 12.5　由于金属烷基物的 α-CH 键没有包含在 Cossee 机理中(图 12.1),正像一些情况下发现的那样,我们希望一个比例为 50∶50 的同系物。在改良的 Green-Rooney 机理[11]中,我们能够希望在抓氢中间体中 C—H 键优先于 C—D 键,正像在某些体系中发现的那样,这种中间体导致比例为 50∶50 混合物的形成[13]

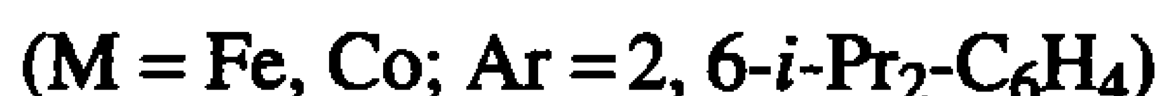
四聚物和其他短链分子),而不能使烯烃发生聚合反应。这是因为 β 消除反应很快就使链增长终止。其中最著名的是 $NiCl_2/EtAlCl_2$ 催化系统,其中氢化镍被认为是该体系的活性催化剂。以乙烯为例,第一次插入得到一个乙基配合物,它能够发生 β 消除,也可以插入另一个乙烯分子,得到的正丁基配合物又可以继续发生同样的反应。这样,产物的分布就取决于插入和 β 消除的相对速率。

### 12.2.4 Brookhart 催化剂

一旦认识到配位不饱和能促进插入反应，原来已被广泛接受的只有前过渡金属才可能是聚合反应有效催化剂这一经验规律就显得非常短见。Brookhart 研究小组和 Gibson 研究小组开发出高度不饱和、亲电后过渡金属催化体系[16]。亲电性也很重要，因为它通过限制对 $\beta$-C—H 键 $\sigma^*$轨道的反馈作用程度使 $\beta$ 消除变慢，保证反应的进行。在早期工作中，他们发现含抓氢乙基的$[Cp^*Co\{P(OMe)_3\}Et]^+$具有使乙烯缓慢聚合的活性。后来，又开发出更加不饱和的体系，它允许烷基烯烃中间体与金属中心有抓氢作用。但 18 电子数的$[Cp^*LCo(Et)(C_2H_4)]^+$除外。

下图所示的催化剂类型一旦被 MAO 激活，就显示出非常高的催化活性，其具体的性质取决于催化剂中芳基控制的立体化学环境。





(M = Fe, Co; Ar = 2, 6-$i$-$Pr_2$-$C_6H_4$)

用这些催化剂能合成出微观结构和我们过去所见到的很不一样的聚合物，在未来可能会具有重要的商业价值。

### 12.2.5 SHOP 低聚反应

Shell 法合成更高级烯烃的过程(the Shell higher olefins process，SHOP)是基于 Keim 发明的均相镍催化剂而发展起来的工业过程[6]，如图 12.6 所示。这些催化剂使乙烯发生低聚反应，得到各种链长不一的 $\alpha$-烯烃(如 $C_6$～$C_{20}$)。反应中插入反应速率比 $\beta$ 消除快。$C_{10}$～$C_{14}$ 组分是非常有用的工业原料。例如，以它们作为原料进行氢甲酰化而得到的 $C_{11}$～$C_{15}$ 醇在清洁剂的制造中很有用。而 $C_{10}$～$C_{14}$ 以外的组分则含有更长(如 $C_{16}$)或更短(如 $C_8$)的碳链。图 12.6 显示了如何通过异构化反应和复分解反应，用这些长链和短链的烯烃生产出更多 $C_{10}$～$C_{14}$ 组分。事实上，该过程中也有 $C_{10}$～$C_{14}$ 内烯烃形成，不过没有关系，因为内烯烃的氢甲酰化反应同样得到线形的醇，见 9.3 节。对于 SHOP 过程中的异构化反应和复分解反应，均相催化剂更有竞争力，但是在实际生产中却采用非均相的催化剂。目前有几套这样的装置在运行。

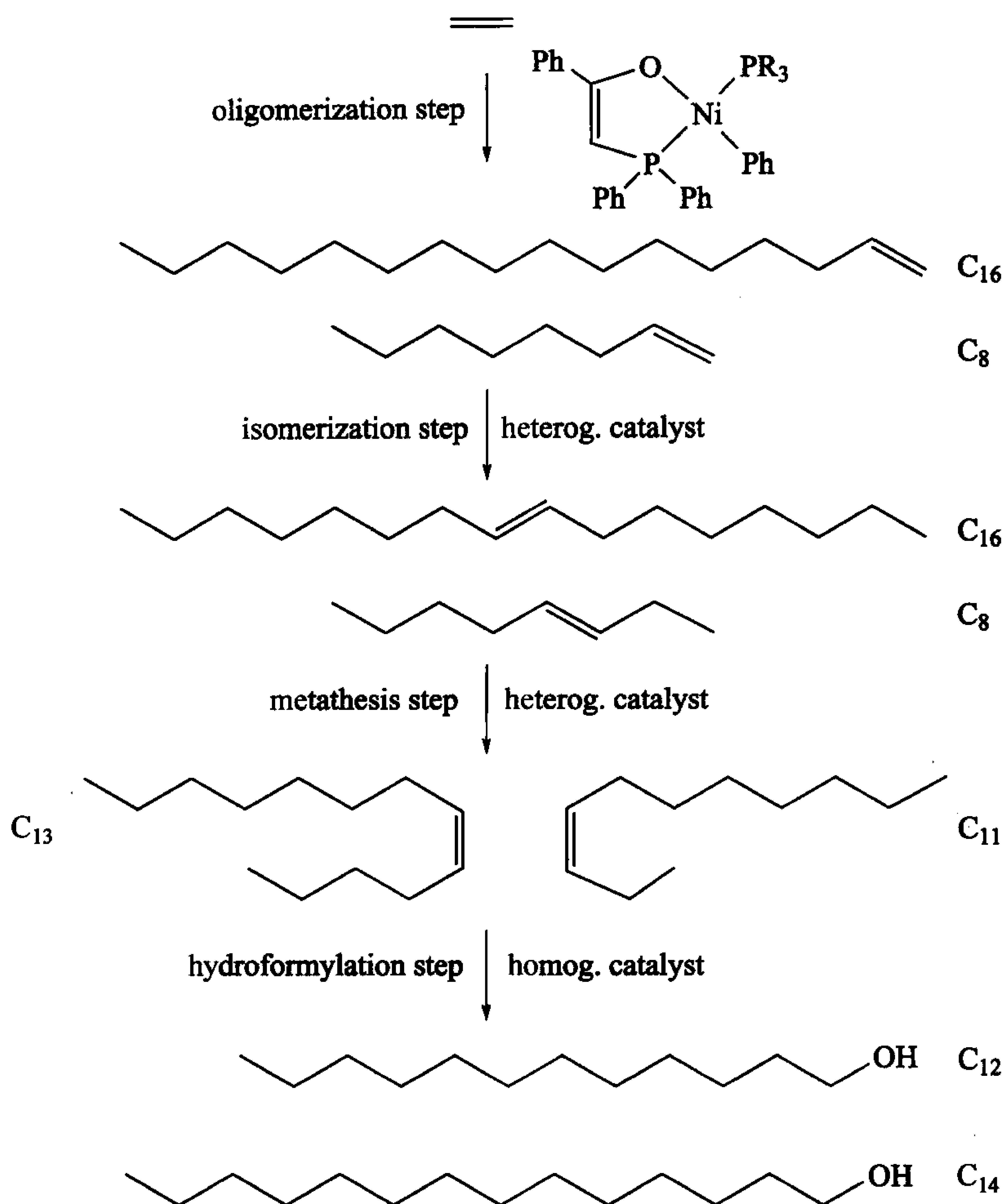



图 12.6　在 Shell 法合成更高级烯烃的过程(SHOP)中，Keim 的镍催化生成不同长度的 α-烯烃。随后的步骤允许链长控制到 $C_{10}$～$C_{14}$ 产物。最后，SHOP 的烯烃常发生氢甲酰化反应，内烯烃得到第 9 章所讨论的线形产物

将 SHOP 型镍催化剂上的配体 $PR_3$ 换成内鎓盐式配体 $^-CH_2—P^+R_3$，将得到性质可调的高活性烯烃聚合催化剂。

镍的配合物也用于丁二烯的低聚反应，其中 Ni(0)与两个丁二烯分子发生氧化加成得到双-π-烯丙基配合物 **12.12**(图 12.7)。按照不同的反应条件，通过 **12.12** 还原消除反应可以分别得到环辛二烯、烯丙基环己烯，甚至二乙烯基环丁烷这些产物。另外，还可以发生第三个丁二烯分子的加成反应，最后得到 1,5,9-环十二碳烯。只有裸露的 Ni(0)能够得到三聚产物，加入 $PR_3$ 将使反应向生成二聚物方向进行，原因是 $PR_3$ 占据了第三个与丁二烯结合的活性中心。

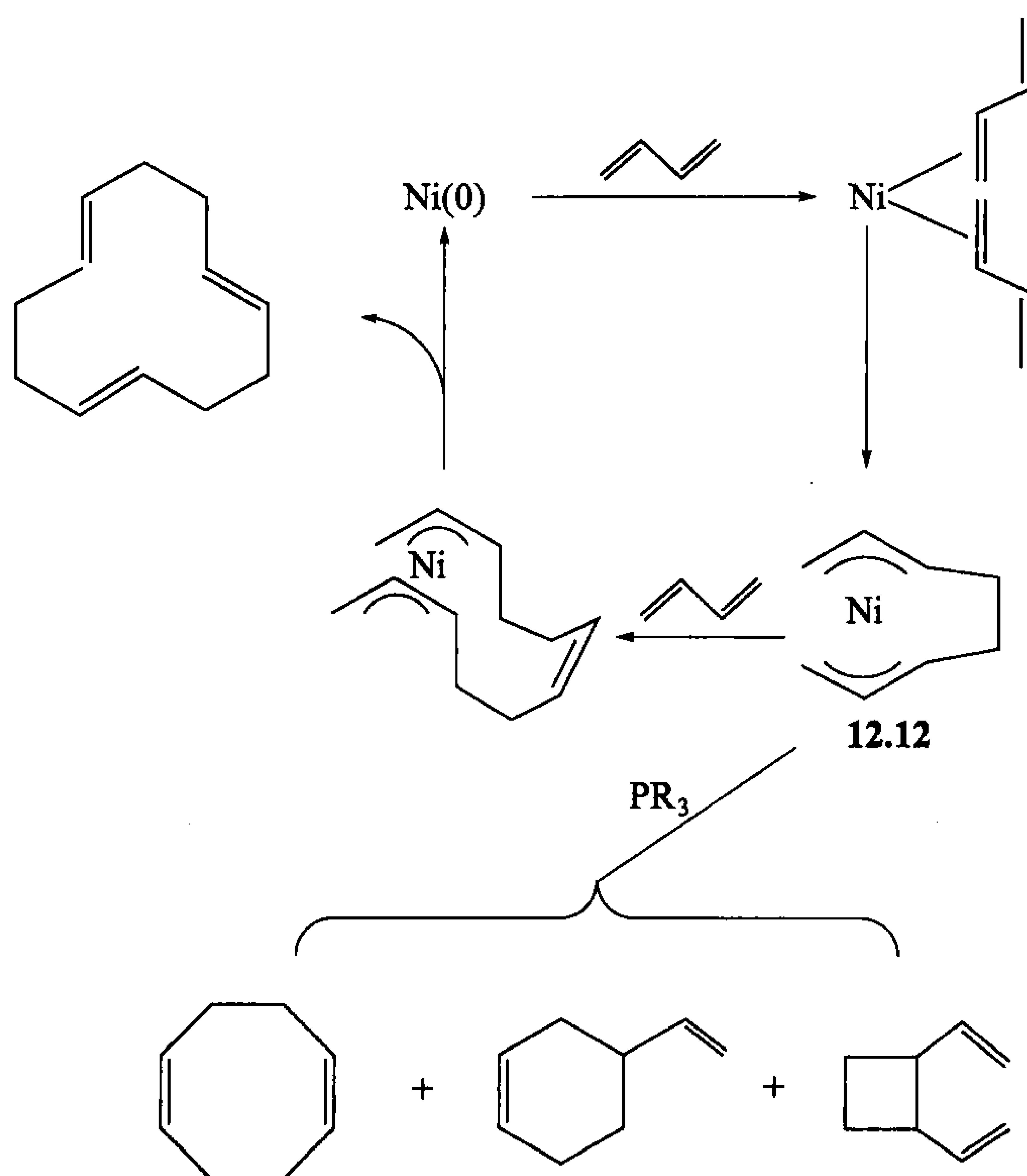
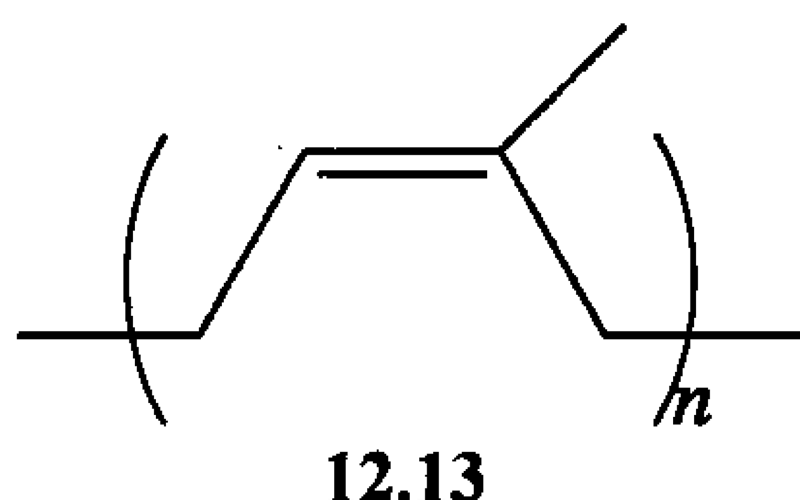



图 12.7　Wilke 的丁二烯低聚反应。裸露镍的催化生成环辛二烯，而配体 $PR_3$ 的出现使反应生成二聚体

另一个商业上重要的反应是杜邦(DuPont)公司的 1,4-己二烯合成法。1,4-己二烯与乙烯和丙烯共聚可得到具有不饱和键的合成橡胶。天然橡胶是 2-甲基丁二烯的聚合物(**12.13**)，它也是不饱和的，需要对它进行硫化处理交联。

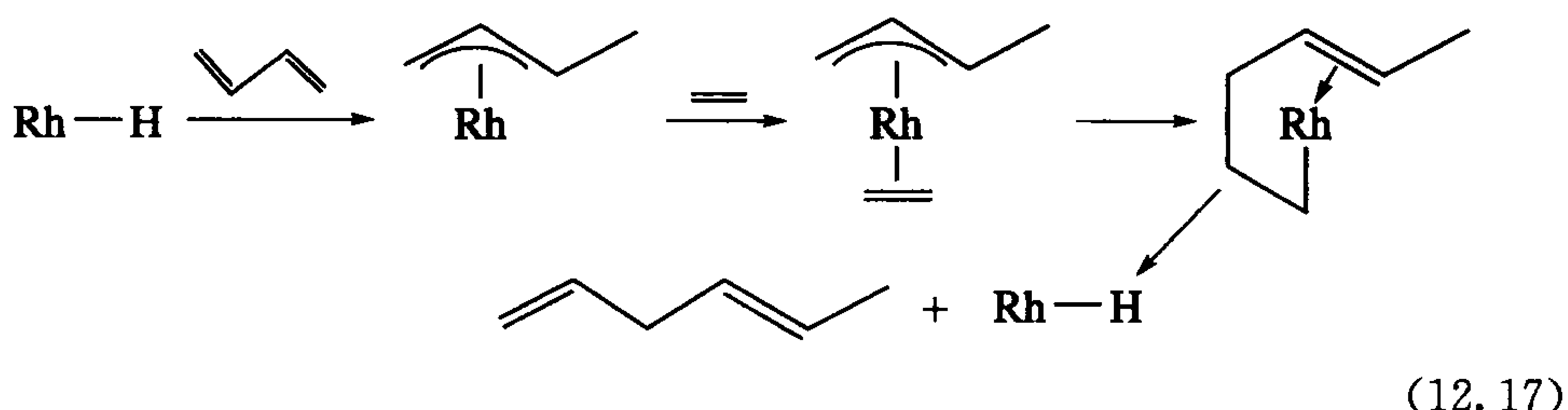



乙烯和丁烯在 $RhCl_3$/EtOH 的催化下发生共二聚反应可得到 1,4-己二烯(式 12.16)。催化剂对反-1,4-己二烯的选择性为 80%。如果考虑到反应中可生成的各种二聚体，这真是一个非常了不起的反应。$RhCl_3$被乙醇溶剂还原生成的Rh—H被认为是反应的催化剂(见 3.2 节)。它首先与丁二烯作用得到甲基烯丙基(巴豆基)中间体，其构型以反式为主。接着一个乙烯分子选择性插入到中间体的不饱和端。产物中顺反构型的比例很可能取决于两种巴豆基中间体的比例。往体系中加

入配体如 HMPA 能大大提高反式二烯烃的选择性。当配体使金属中心的立体位阻增加时，就可能更倾向于与顺式巴豆基配体结合生成顺式异构体，而不是位阻大的反式异构体。Rh—H 也是一种异构化催化剂，所以 1,4-己二烯也可被转化为不想要的共轭烯烃 1,3-己二烯。通常的办法是尽量降低异构化反应转化率，使副产物的量保持在最小值。底物比产物更容易挥发，因而很容易循环使用。



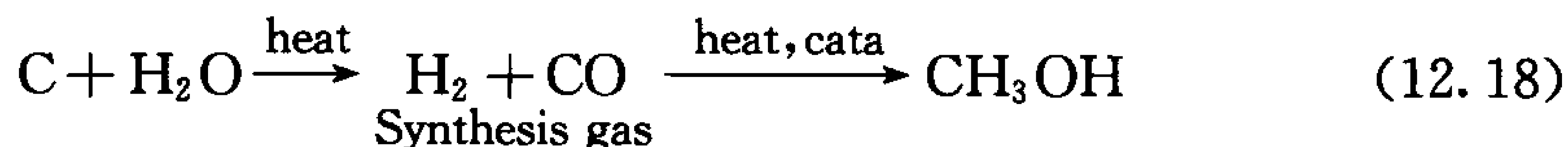
(12.16)



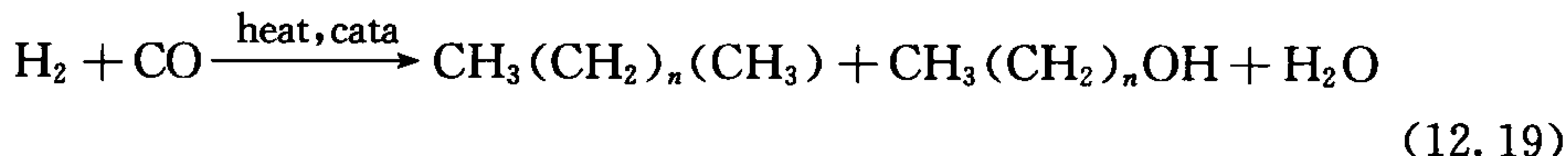

(12.17)

## 12.3 CO 和 $CO_2$的活化

现在大多数商品化的有机化学品是由石油炼制得到的乙烯制造出来的。随着石油资源的日益消耗，可能在几十年以后我们不得不转向其他碳资源。煤和天然气(甲烷)都能与空气及水蒸气作用，转化为 $CO/H_2$混合物(式 12.18)，这种被称为“水煤气”或“合成气”的混合物在各种非均相催化剂的作用下又可以转化为甲醇(式 12.18)和烷烃燃料。特别是 Fischer-Tropsch 反应(式 12.19)，在非均相催化剂作用下，可将合成气转化为长链烷烃和醇[17]。



$$C + H_2O \xrightarrow{\text{heat}} \underset{\text{Synthesis gas}}{H_2 + CO} \xrightarrow{\text{heat, cata}} CH_3OH \quad (12.18)$$



$$H_2 + CO \xrightarrow{\text{heat, cata}} CH_3(CH_2)_n(CH_3) + CH_3(CH_2)_nOH + H_2O \quad (12.19)$$

### 12.3.1 水煤气变换

改变合成气中 CO 与 $H_2$的比例通常很有用，可以通过水煤气变换反应来完成(式 12.20)。反应可用非均相催化剂催化，如 $Fe_3O_4$或 Cu/ZnO；也可以用均相催化剂催化，如 $Fe(CO)_5$或 $Pt(i\text{-}Pr_3P)_3$。式 12.20 中的反应物和产物具有相当的自由能，因此，反应能向正反两个方向进行。这样反应既可以看成 CO 的活化，也可以看成 $CO_2$的活化。



$$H_2O + CO \rightleftharpoons H_2 + CO_2 \quad (12.20)$$

在推测的均相铁催化反应机理(图 12.8)中,CO 连接到金属而被活化,$OH^-$再亲核进攻活化了的 CO 的碳原子。生成的金属羧酸经 $\beta$ 消除脱羧的可能性较小,因为这需要先失去 CO 以产生一个空的中心;然而,这一物种却可以先失去质子后再失去 $CO_2$,接着金属再质子化生成 $HFe(CO)_4^-$。这一阴离子氢化物质子化后释放出 $H_2$,催化剂得以再生。铂催化剂(图 12.9)更加有趣,它同时活化水和 CO,所以不需要加入碱。这是因为铂配合物具有足够的碱性,能使水脱去质子而生成一个阳离子氢化物配合物。阳离子电荷使 CO 活化,被氢氧根亲核进攻而得到金属羧酸(M—COOH)。水和 $TpIr(CO)_2$ 反应(式 12.21,Tp 为三吡唑基硼酸盐)也得到类似的一个稳定中间体。但最终产物 $TpIr(H)_2(CO)$ 不能失去 $H_2$,因此该体系不能用作催化剂。在 16.4 节中我们将看到生物催化的水煤气变换反应。

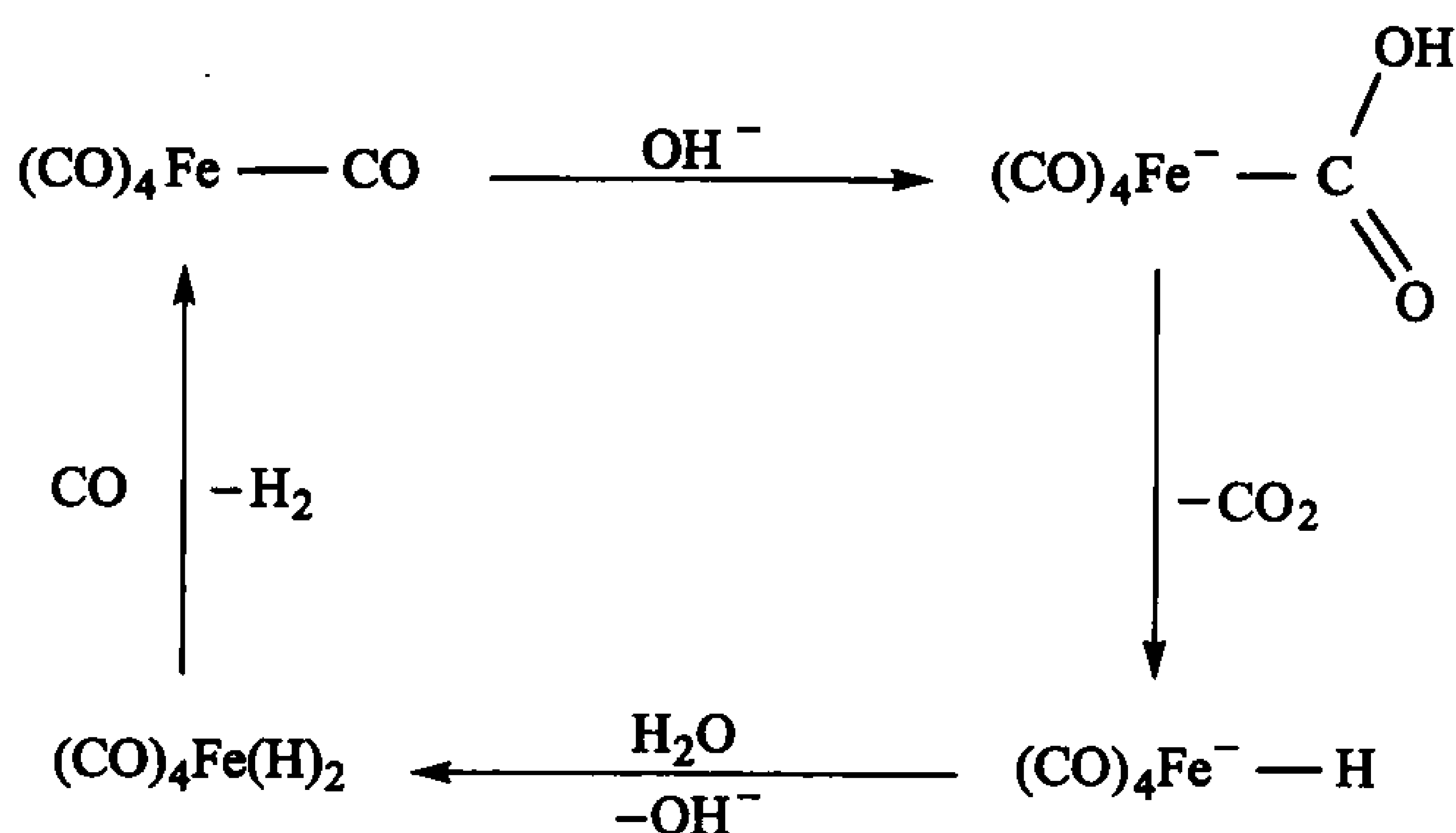



图 12.8　$Fe(CO)_5$ 催化水煤气变换反应的循环机理

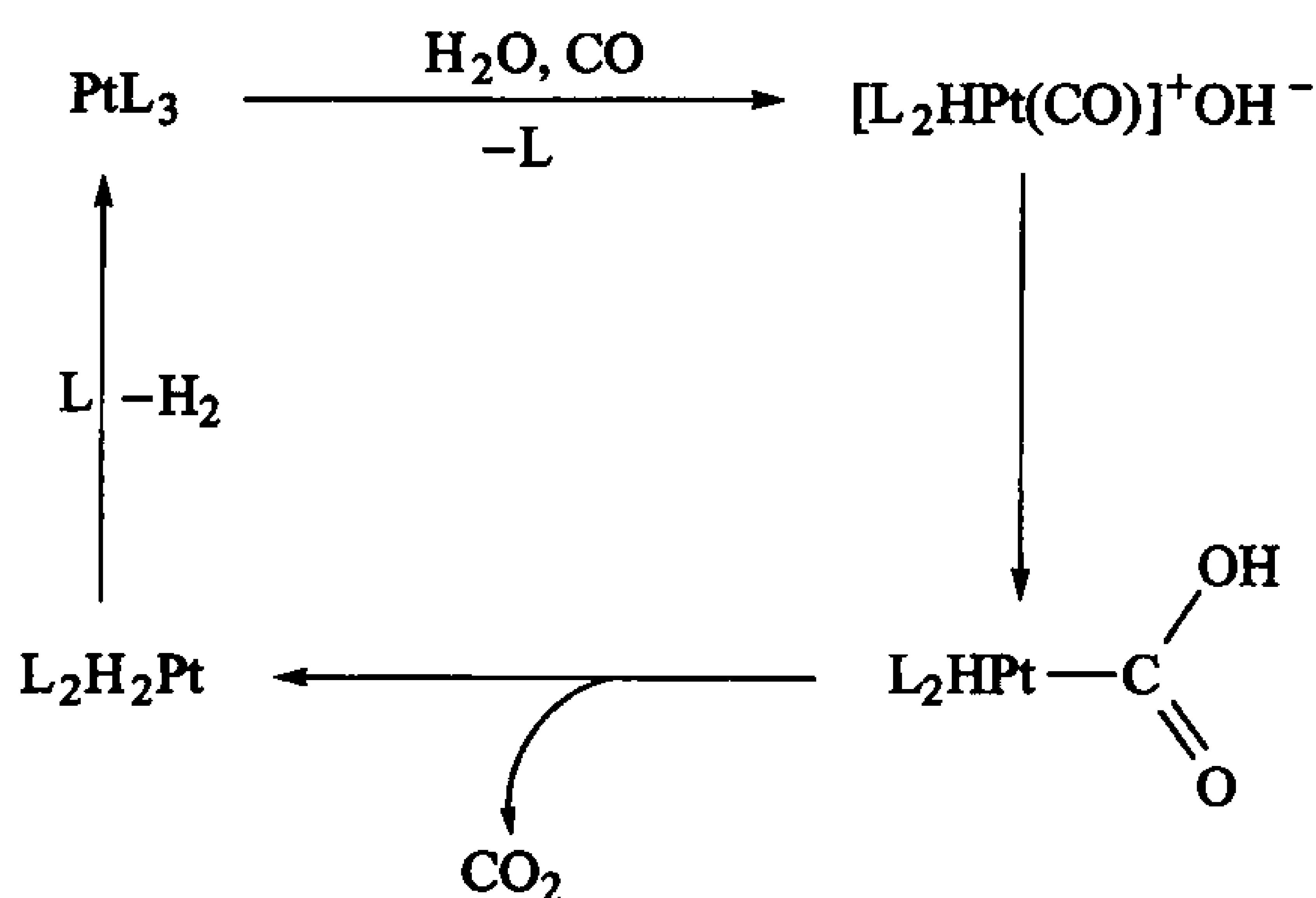
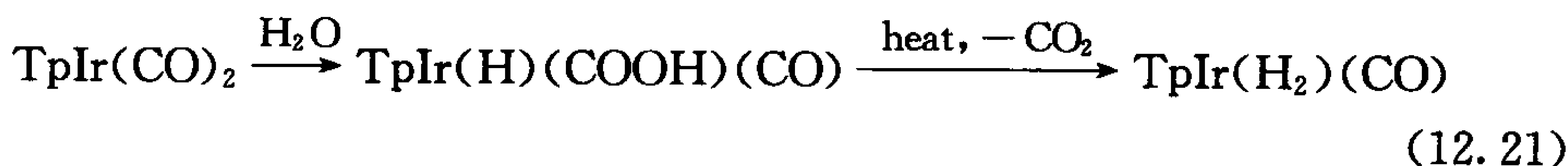


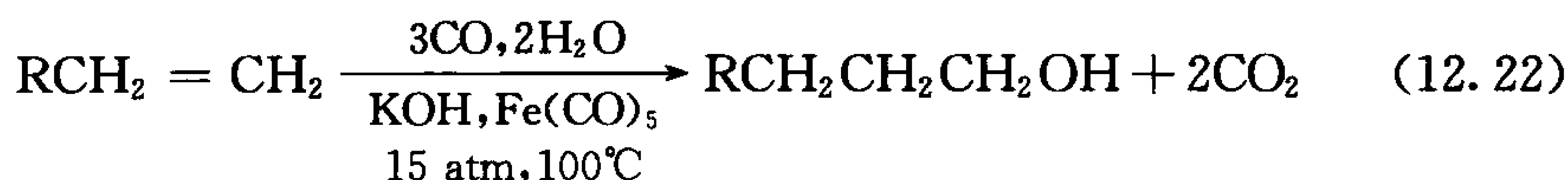

图 12.9　$PtL_3$ 催化水煤气变换反应的循环机理 (L= $i$-$Pr_3P$)



$$TpIr(CO)_2 \xrightarrow{H_2O} TpIr(H)(COOH)(CO) \xrightarrow{heat,\,-CO_2} TpIr(H_2)(CO) \tag{12.21}$$

### 12.3.2 Reppe 反应

Reppe 反应是指先通过水煤气变换产生 $H_2/CO$，再与烯烃进行氢甲酰化反应合成醛，醛接着进行加氢反应得到醇，如式 12.22 所示。用前面提到的 $Fe(CO)_5$/碱作为催化剂，得到的产物是线形醇。



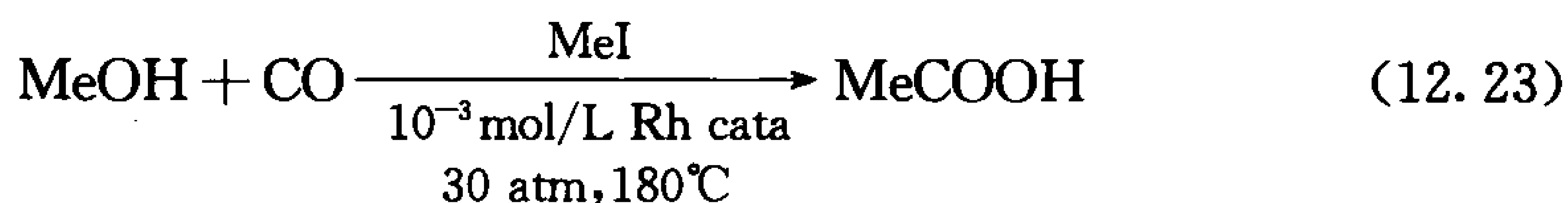
$$RCH_2=CH_2 \xrightarrow[\text{KOH, Fe(CO)}_5,\ 15\ \text{atm}, 100^\circ\text{C}]{3CO, 2H_2O} RCH_2CH_2CH_2OH + 2CO_2 \quad (12.22)$$

人们相信，反应中烯烃先插入到活性催化剂 $H_2Fe(CO)_4$ 的 Fe—H 键（图 12.8），然后发生迁移插入得到 $(RCH_2CH_2CO)FeH(CO)_3$，接着进行还原消除得到醛 $RCH_2CH_2CHO$。生成的醛在 $HFe(CO)_4^-$ 的催化下进行氢化反应转化为醇。$Fe(CO)_5$ 单独不能催化氢甲酰化反应，因为 $H_2$ 不能替换 CO 形成 $H_2Fe(CO)_4$，所以需要用碱脱去 CO。

### 12.3.3 Monsanto 乙酸工艺[18]

每年有超过 800 万 t 的乙酸是通过铑催化甲醇羰基化生产的，反应的选择性大于 99%（式 12.23），活性催化剂是 $[Rh^{I}I_2(CO)_2]^-$。

该工艺是 100%原子经济性的，因为所有反应物的原子都结合到产物乙酸分子中。反应最终的结果是甲醇 C—O 键的断裂和 CO 的插入（图 12.10）。为了进行羰基化，甲醇必须结合到催化剂上，这需要往系统中添加一定量的 HI，产生平衡浓度的 MeI（式 12.24），MeI 再氧化加成到金属中心，这是反应的决定步骤。



$$MeOH + CO \xrightarrow[10^{-3}\,\text{mol/L Rh cata},\ 30\ \text{atm}, 180^\circ\text{C}]{MeI} MeCOOH \quad (12.23)$$



$$MeOH + HI \rightleftharpoons MeI + H_2O \quad (12.24)$$

一旦生成 $Rh—CH_3$，CO 就能进行迁移插入得到乙酰基铑碘代物，最后乙酰碘的还原消除使循环完成（式 12.10）。乙酰碘发生醇解得到乙酸甲酯，乙酸甲酯水解能完全转化为乙酸。如果甲醇是通过式 12.18 的反应得到的，那么乙酸完全可以通过合成气进行合成。孟山都（Monsanto）乙酸工艺正在取代过去使用的将乙烯氧化为乙醛、再将乙醛氧化为乙酸的 Wacker 工艺。这个例子说明化学公司开展替代现有化合物生产方法的研究非常重要，否则竞争对手可能会发现更好的合成路线。在 16.4 节会讨论该反应的仿生催化例子。BP Amoco 公司最近开发出了基于铱催化剂的改进工艺[19]。

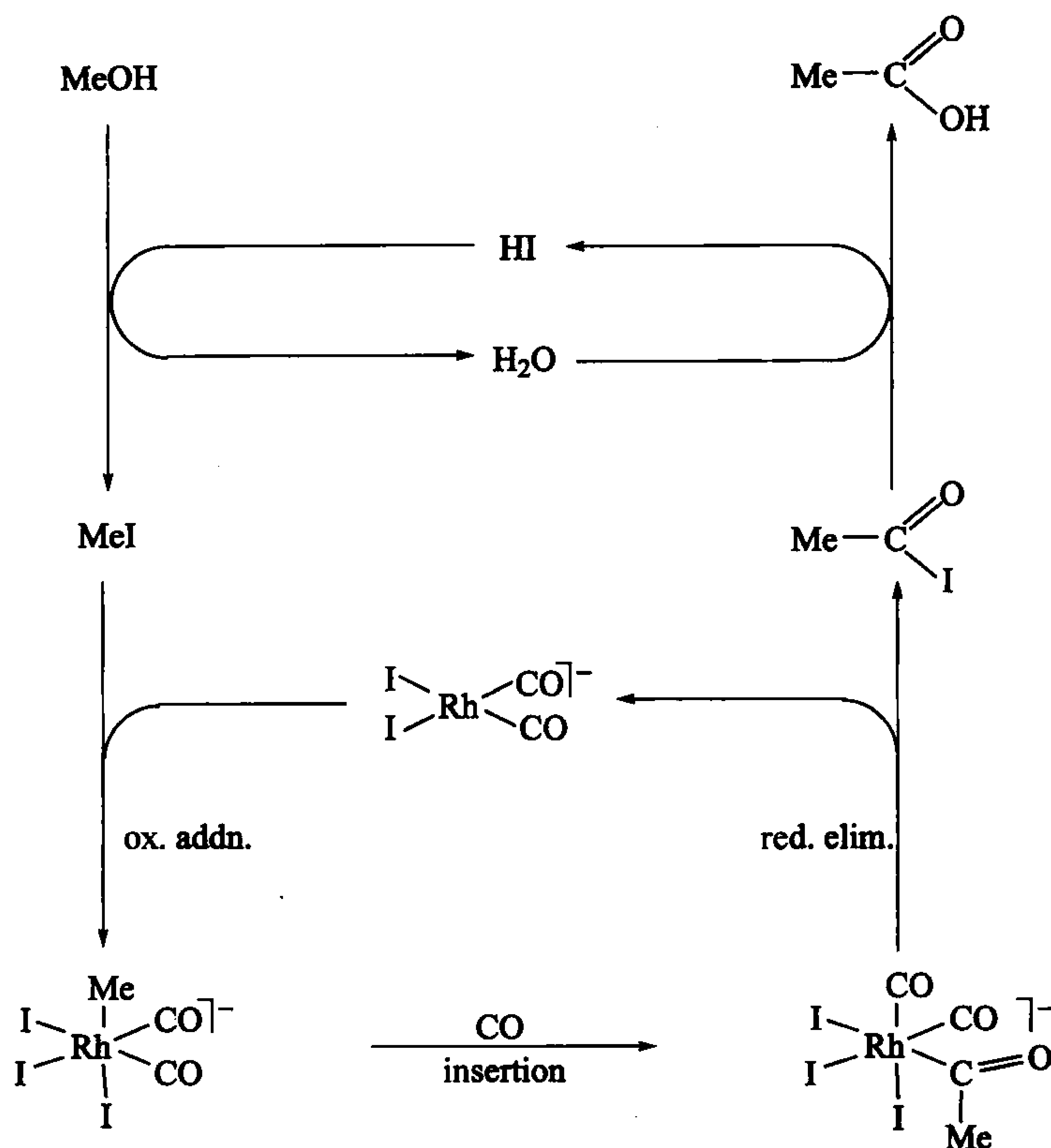
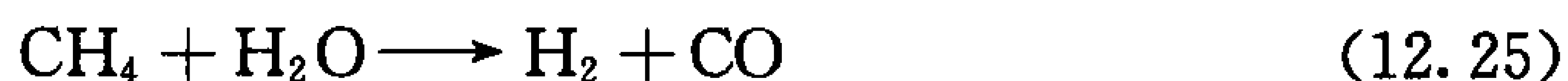



图 12.10 转化甲醇和 CO 为乙酸的 Monsanto 乙酸工艺的催化机理

## 12.3.4 二氧化碳活化

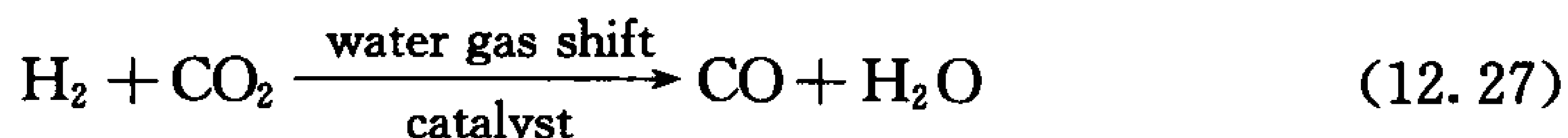
另一个相关的过程——二氧化碳活化[20]工艺在将来可能会非常重要。二氧化碳在大气中的浓度不断增大被认为是引起全球变暖的温室效应的原因之一。由于二氧化碳在热力学上非常稳定，只有很少产品才具有以二氧化碳为原料通过放热工艺生产的潜力。可以利用氢气通过水煤气变换反应将二氧化碳还原为一氧化碳，再利用一氧化碳合成出各种碳化合物，不过这个方法的缺点是氢气太昂贵。实际上，目前制备氢气要消耗煤或者天然气，而它们都是有用的碳资源。



$$CH_4 + H_2O \longrightarrow H_2 + CO \tag{12.25}$$



$$C + H_2O \longrightarrow H_2 + CO \tag{12.26}$$

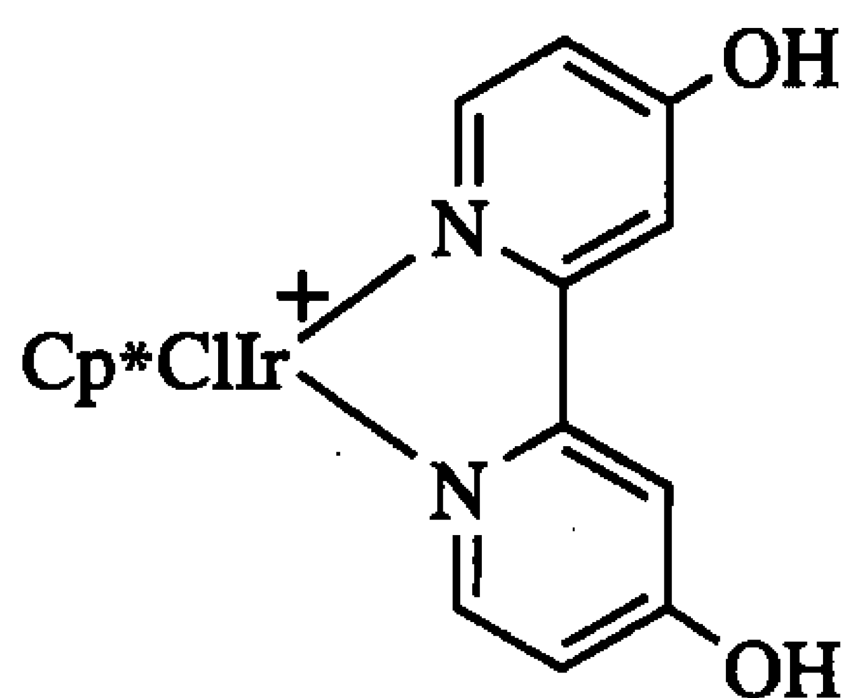


$$H_2 + CO_2 \xrightarrow[\text{catalyst}]{\text{water gas shift}} CO + H_2O \tag{12.27}$$

光合作用是最重要的二氧化碳活化过程。光合作用由阳光驱动，否则将是个热力学上能量上升的反应：二氧化碳还原为碳水化合物伴随着水被氧化成氧气。

这些过程涉及很多金属酶;其中一种“固定”二氧化碳的酶称为核酮糖二磷酸羧化酶,该酶中的一个烯醇阴离子亲核进攻二氧化碳的碳原子。这种酶的活性中心含有 Cu(II)、Mn(II)和 $Mg^{2+}$ 等金属离子,其中之一可能通过一个 $\eta^1$-OCO 配合物对二氧化碳产生极化作用。

在二氧化碳被 $H_2$ 还原成 HCOOH 的催化过程中可能发生二氧化碳对金属 M—H 键插入。虽然该反应在热力学上是上坡反应($\Delta G^\ominus=+8$ kcal/mol),但一定压力和碱的存在有利于反应进行,碱起夺取生成甲酸质子的作用。**12.14** 是目前最好的催化剂,在 120℃、60 atm 的条件下,反应转化数大于 40 000 $h^{-1}$[21]。



**12.14**

## 12.4　碳氢键活化[22]

C—H 键活化是指任何通过金属配合物断裂一个 C—H 键的反应。C—H 键活化的目的是为随后的官能化反应做准备,即将 C—H 键转化为 C—X,其中 X 代表所有有用的官能团(如 OH、$NH_2$、芳基等)。这一研究领域的最终目标是实现以更简单、更绿色、更便宜的 RH 替代 RBr 及 ROTs 等活泼的试剂分子。由于 RH 活性相当低,目前还需要金属催化剂。其意义在于减少有机合成中废弃物的产生,降低毒性,而且用 RH 代替 RBr 作为反应的起始原料还简化了反应的步骤。碳氢活化与生物学也有关联,因为许多酶催化的功能化反应是通过 C—H 活化进行的,如水解反应和去饱和反应。

甲烷(天然气)很可能成为化学和能源工业更常见的原料。在这些情况下需要进行甲烷的活化。天然气通常被发现在地理位置偏远的地方,因为它在常温下是气体,不能液化,所以把它运输到用户有一定困难。将甲烷就地转化为更容易运输的物质,如甲醇或者甲醚,将是今后一个研究目标。

有机金属配合物常通过氧化加成来活化 C—H 键,即 $\sigma$ 键的交换或 $\sigma$-CAM(式 6.43)。这些反应倾向于进攻末端 C—H 键,最后得到端基官能化的产物(如 PrH→$n$-PrX);或者进攻芳烃上的 C—H 键(如 ArH → ArX)。这与按自由基或碳正离子机理进行的一般有机反应正好相反,它们更倾向于发生在取代最多的 C—H 键或者苄基的 C—H 键(如 PrH→$i$-PrX,ArMe→$ArCH_2X$)。异丙基自由基

(*i*-Pr·)或异丙基碳正离子(*i*-$Pr^+$)比正丙基自由基(*n*-Pr·)或正丙基碳正离子(*n*-$Pr^+$)更稳定，更容易形成。大量 C—H 键活化在有机合成中应用的例子正不断被发现(第 14 章)[22b,23]。

配合物催化在碳氢活化领域也发挥着重要的作用，因为铁氧配合物和锰氧配合物能从 C—H 键中攫取一个氢原子，生成的羟基 OH 能快速与碳自由基结合生成醇。例如，在依赖细胞色素 P450 的酶中就存在一个铁氧卟啉活性中心。



$$M{=}O + H{-}C \longrightarrow M{-}OH + \cdot C \longrightarrow M + HO{-}C$$

对于酶和合成催化剂，产生自由基类型的选择性能够通过分子识别来调控，其中分子识别作用是由催化剂与底物之间的氢键作用产生的[24]。

在 20 世纪 70 年代，Shilov 等[25]发现了在 $D_2O$/DOAc 溶液中，Pt(II)能够催化烷烃中伯碳的 C—H 键发生 H/D 交换反应。这是首次发现的与标准有机化学反应不同的特殊有机金属反应模式。同样以 Pt(II)为催化剂，如果加入氧化剂 $[Pt(IV)Cl_6]^{2-}$，烷烃 RH 则被氧化为 ROH 和 RCl，其中产物以线形为主。这说明 Pt(IV)拦截的烷基中间体正是氘代反应中生成 RD 的烷基中间体。以甲烷为底物，可以观察到一个甲基铂中间体。Labinger 和 Bercaw[22c]在 20 世纪 90 年代利用一系列反应机理探针重新研究了 Shilov 反应，验证了 Shilov 等的主要观点并对其进行了拓展，目前的机理如图 12.11 所示。烷烃配合物先发生烷烃的氧化加成反应再失去一个质子，或者烷烃 σ-配合物直接失去一个质子(式 12.28)。在同位素交换反应中，上面得到的烷基被 $D^+$ 断裂而得到 RD。而在烷基官能化反应中，通过电子的迁移，Pt(II)烷基被 Pt(IV)氧化为 Pt(IV)烷基。这样 Pt(IV)就成

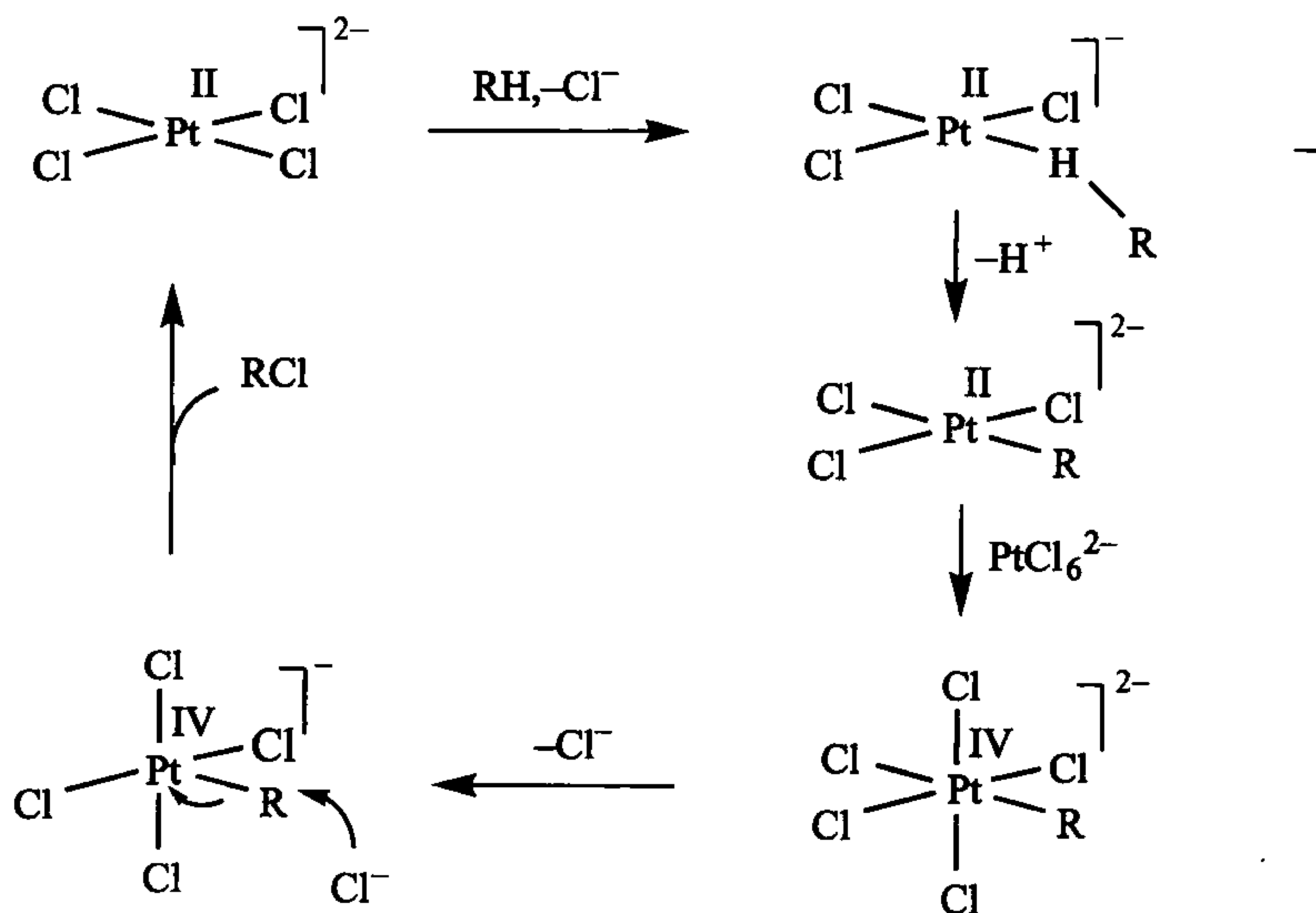
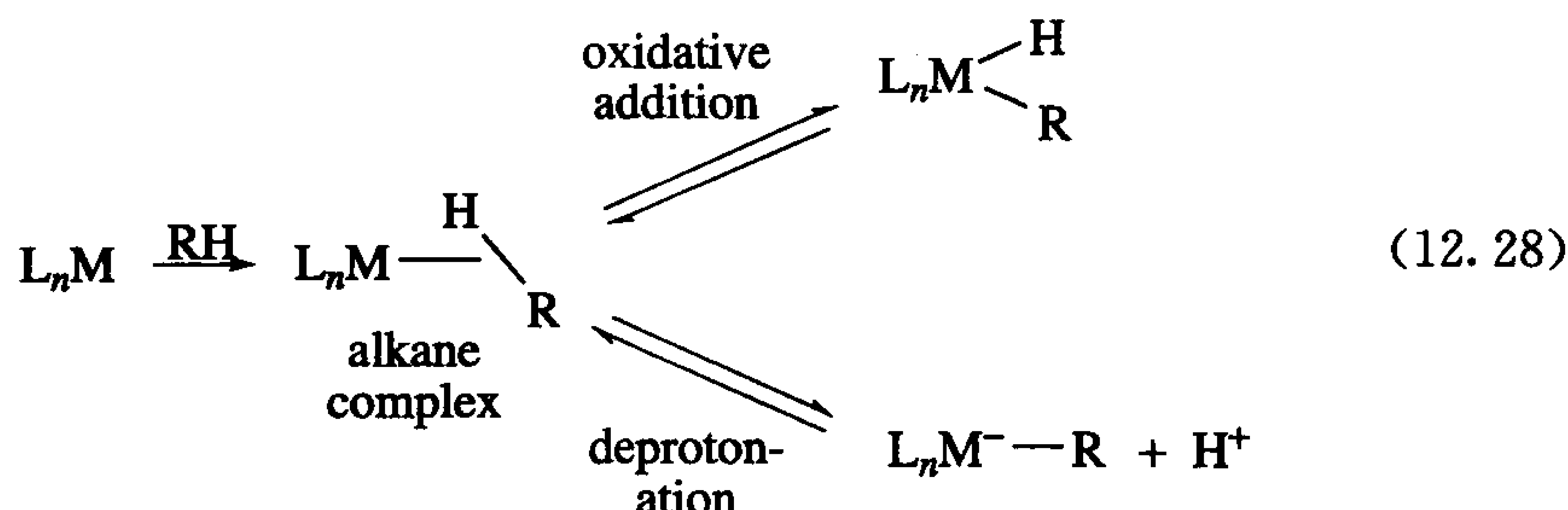


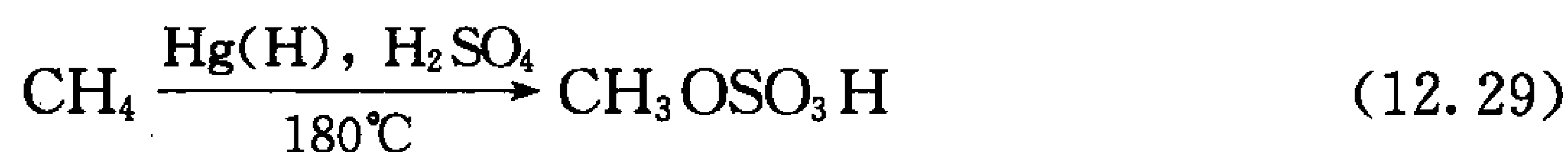

图 12.11　Shilov 反应的可能机理

为一个好的离去基团,因此 $Cl^-$ 或 $OH^-$ 能亲核进攻 R—Pt(IV)活性中心,导致 Pt(II)离去而实现催化剂再生。

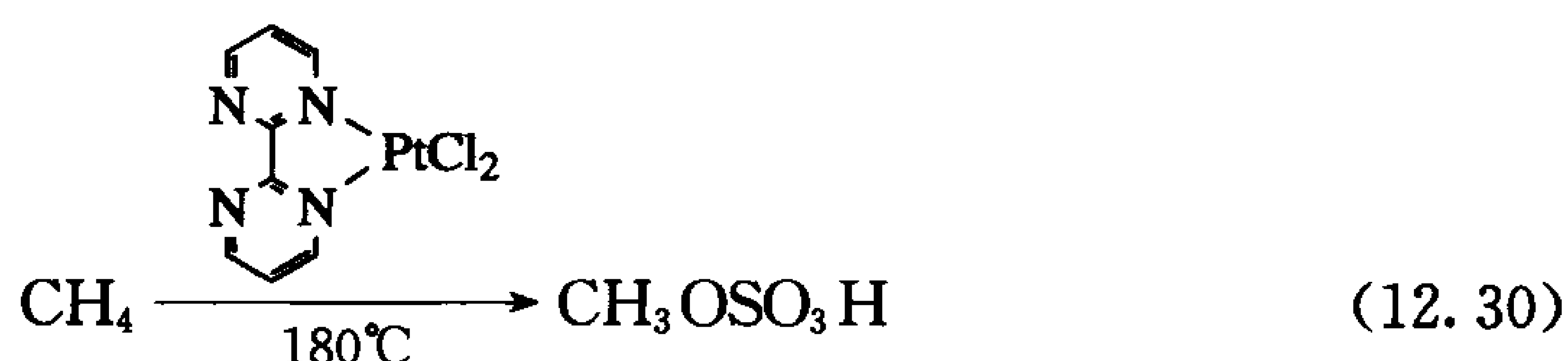



(12.28)

Periana 等[26]发展了一系列甲烷转化催化剂,使 Shilov 类化学反应更加有效。在 180℃,甲烷在硫酸中被 Hg(II)催化转化为硫酸单甲酯 $MeOSO_3H$。硫酸既是溶剂也是温和的再氧化剂(式 12.29)。硫酸单甲酯中的—$OSO_3H$ 使分子失活,防止被过度氧化。甲烷的转化率为 50%,对硫酸单甲酯的选择性为 85%,产率约为 43%,主要的副产物为 $CO_2$。用 NMR 可以检测到 $MeHg^+$ 阳离子中间体,因此反应被认为按类似于 Shilov 的反应机理进行。因为 Hg(II)不能发生氧化加成,而 Hg(IV)又是未知的,所以最初的活化步骤一定是 σ 配合物的脱氢。用 Pt(II)催化也得到类似的选择性,这种情况下,仍不能排除反应可能经历一个 Pt(II) σ 配合物脱氢的初始活化步骤。Periana[26]还开发了一个类似的 Pt(II)催化工艺(式 12.30)。



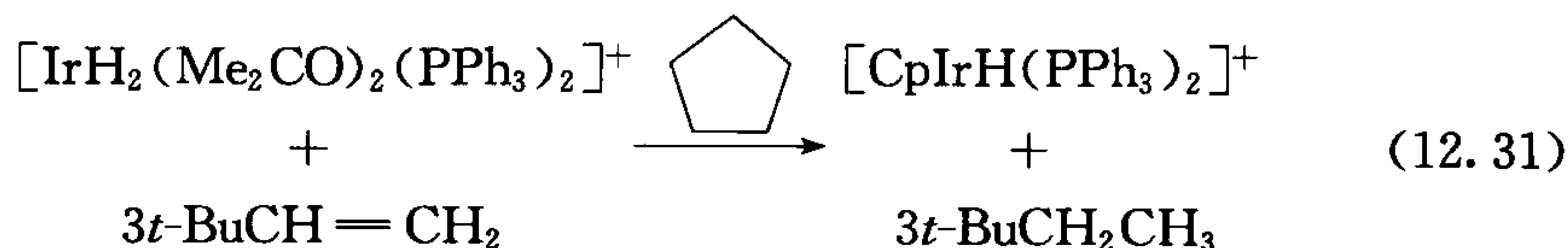
$$CH_4 \xrightarrow[180℃]{Hg(H),\ H_2SO_4} CH_3OSO_3H \tag{12.29}$$




$$CH_4 \xrightarrow[180℃]{} CH_3OSO_3H \tag{12.30}$$

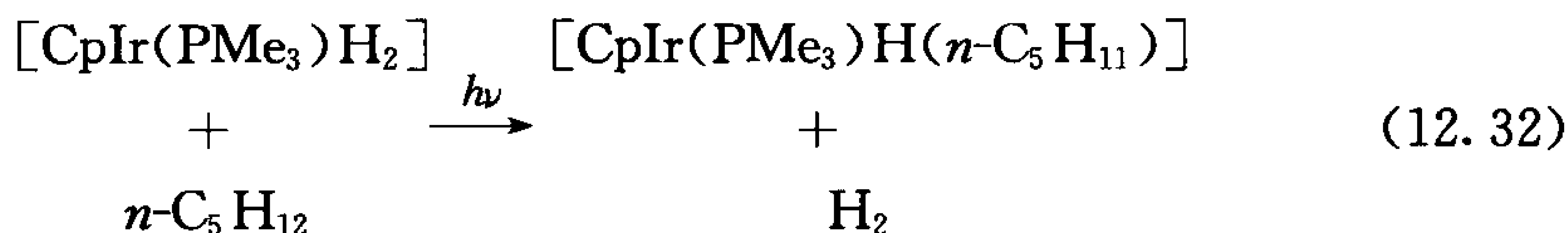
C—H 活化可能经历一个由烷烃结合到金属中心形成的 σ 配合物中间体。在室温下,用 FTIR 可以检测到庚烷中存在 $CpRe(CO_2)(n\text{-}C_7H_{16})$[27]。

1979 年,有人报道了通过逆转过渡金属催化的烯烃加氢反应,可实现烷烃的化学计量脱氢[28]。例如,以 $t$-BuCH=$CH_2$ 作为"氢受体",环戊烷与$[IrH_2(Me_2CO)(PPh_3)_2]^+$反应可得到$[CpIrH(PPh_3)_2]^+$。一个环戊烷分子的氧化加成被认为是反应历程中的初始步骤。



$$[IrH_2(Me_2CO)_2(PPh_3)_2]^+ + 3t\text{-BuCH}=CH_2 \longrightarrow [CpIrH(PPh_3)_2]^+ + 3t\text{-BuCH}_2CH_3 \tag{12.31}$$

1982 年，Janowicz 和 Bergman[29a] 直接观察到了这一关键的氧化加成反应。即 Cp*Ir($PMe_3$)$H_2$ 通过光反应生成 Cp*Ir($PMe_3$)，而 Cp*Ir($PMe_3$)与烷烃溶剂 RH 反应即得到各种 Cp*Ir(R)(H)($PMe_3$)。其中一个例子如式 12.32 所示。

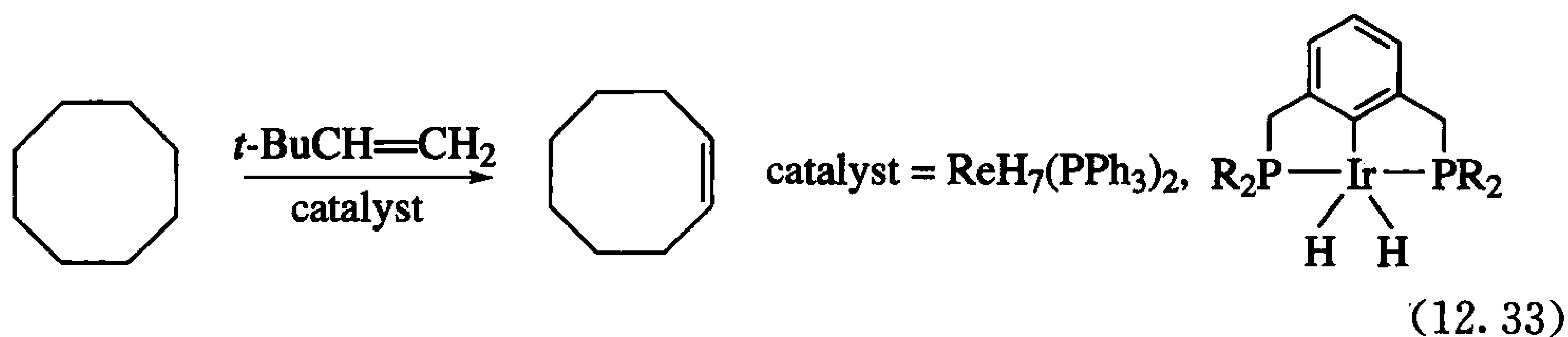


$$[CpIr(PMe_3)H_2] + n\text{-}C_5H_{12} \xrightarrow{h\nu} [CpIr(PMe_3)H(n\text{-}C_5H_{11})] + H_2 \tag{12.32}$$

对于直线形烷烃的氧化加成，是高选择性地进攻末端 C—H 键的，这与 Shilov 反应类似，因此在机理上和先前 Pt 的工作相互关联。存在于直线形烷烃、环丙烷和苯中强的 C—H 键更易被活化，研究显示 Ir—R 键的强度与 H—C 键相当。Cp*Ir(R)(H)($PMe_3$) 在甲烷氛围中可以通过加热消除 RH，得到更稳定的 Cp*Ir(Me)(H)($PMe_3$)[29b]，因此光解对于反应的成功进行并不是必需的。

瞬时红外动力学研究证实，液氙溶液中 Tp*Rh$(CO)_2$ 和 Bp*Rh$(CO)_2$[Tp*为 hydridotris (3, 5-dimethylpyrazolyl) borate，Bp* 为 dihydridobis (3, 5-dimethylpyrazolyl) borate]的光化学反应在与环己烷形成环己基氢化物之前，先生成氙配合物($\eta^3$-Tp*) Rh(CO) · Xe 和($\eta^2$-Tp*) Rh(CO) · Xe。C—H 的氧化加成甚至优先于 C—Cl 加成，如烷基氯与 Tp*Rh(NCR)反应的例子[29c]。

Felkin 等[30] 以 $ReH_7(PR_3)_2$ 为催化剂，*t*-BuCH＝$CH_2$ 作为氢受体，使不同的环烷烃选择性地转化为环烯烃(式 12.33)。另外，几种烷烃脱氢催化剂不久也被发现，但有些催化剂不够耐用且非常容易失活。




(12.33)

Goldman 和同事[31] 发现了一种 PCP Ir(III) 钳形配合物，这种配合物是目前催化烷烃脱氢反应最为有效的催化剂之一(式 12.33)。它已被应用到在脂肪族高分子中引入 C＝C 双键的反应和叔胺脱氢生成烯胺的反应中。该催化剂也是图 12.12所示的烷烃复分解反应所用催化剂的关键组分[32]。这条路线包括三个串联的反应步骤，出现两种催化剂。铱螯合物首先使烷烃选择性脱氢生成端烯，因为按照一般有机金属先对末端 C—H 进行氧化加成，再发生 $\beta$ 消除的模式，这种选择性是可以预测的。第二步是 Schrock 型烯烃复分解催化剂将生成的 1-己烯转化为癸烯和乙烯。由于上一步中所用的铱催化剂也是一种加氢催化剂，因此在反应的第三步，它利用第一步从烷烃上攫取下来的氢原子实现对癸烯的加氢，最后得到癸烷(图 12.12)。这里的反应原理和图 9.4 中醇的活化反应原理类似，即在一条

串联的“借氢”路线中底物的去氢活化。

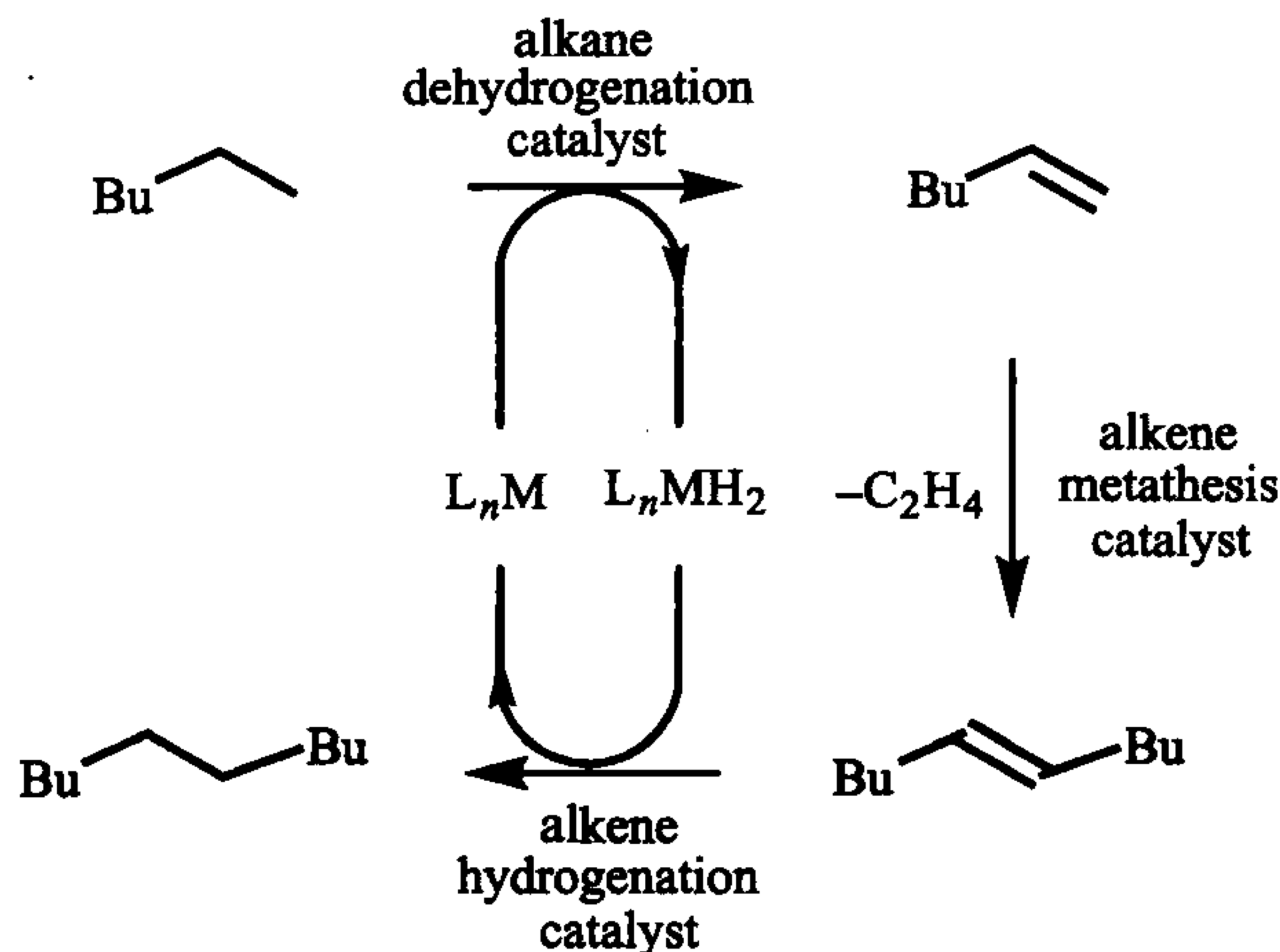
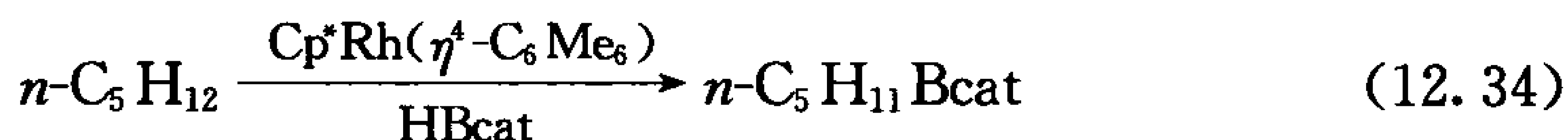



图 12.12　烷烃复分解反应的可能机理

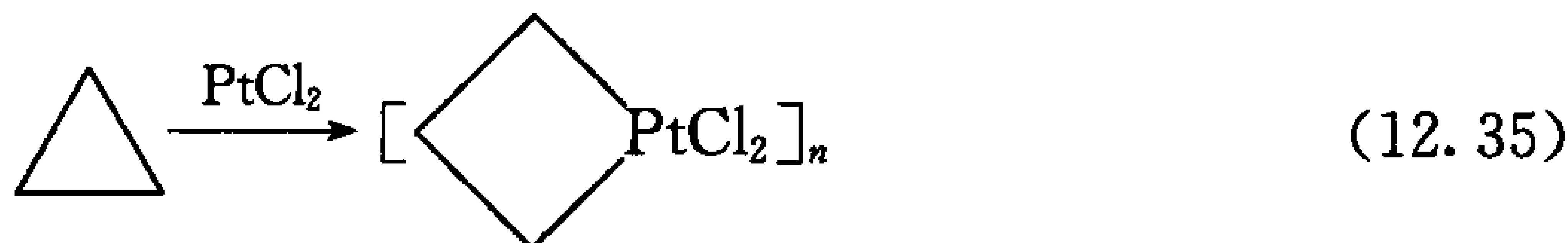
催化脱氢反应也能应用于化合物的官能化。例如，伯胺通过脱氢反应可以转化为腈[33]。

Hartwig 和同事[34]以 $Cp^*Rh(\eta^4\text{-}C_6Me_6)$为催化剂，在加热的反应条件下，以市场上出售的硼烷试剂为原料实现对线形烷烃高产率的硼基化反应(式 12.34)。通过硼辅助、过渡金属促进的 $\sigma$ 键迁移，氢迁移到硼上。硼原子上的空 $p$ 轨道由于从金属原子上获得电子，从而降低了过渡态以及中间体的能量。Smith 及同事[35]也开发出一种能高效催化硼基化反应的铱催化剂。



$$n\text{-}C_5H_{12} \xrightarrow[\text{HBcat}]{Cp^*Rh(\eta^4\text{-}C_6Me_6)} n\text{-}C_5H_{11}\text{Bcat} \qquad (12.34)$$

**C—C 键的形成和断裂**[36]　断裂烷烃的 C—C 键在热力学和动力学上都比断裂 C—H 键困难，因为断裂时损失一个较强的 C—C 键(键能约为 85 kcal/mol)而形成两个相对弱的 M—C 键(总键能约为 70 kcal/mol)，并且 C—C 键的空间位阻比 C—H 键要大。直接的烷烃C—C键断裂只发生在张力非常大的烷烃中，因为能够产生消除张力这样大的外部驱动力(式 12.35)。




(12.35)

如 **12.15** 所示结构的配体前体容易环金属化得到如 **12.16** 所示结构的钳形配合物。Milstein 发现，如果这种类型的配体含有一个合适的烷基 X，就能发生C—C 键断裂。当 $X=CH_3$时，Milstein 等[36a]提出一个协同氧化加成反应机理。当 $X=CF_3$，所断裂的 C—C 键是已知最强的一个(BDE Ph—$CF_3$ =109 kcal/mol)。而键

M—Ph 和 M—$CF_3$ 也是已知的非常强的键(3.5 节)。在这些情况下并没有观察到 C—H 或 C—F 的氧化加成路径。这项工作令人瞩目的延伸是 $H_2$ 与配体 12.15 甚至可以进行催化脱烷基化反应(式 12.37),虽然转化数仅为 4。

$$\mathbf{12.15}\ \xrightarrow{[RhCl(C_2H_4)_2]}\ \mathbf{12.16}\qquad R = t\text{-Bu},\ X = H, CH_3, CF_3 \tag{12.36}$$

$$\xrightarrow[H_2]{[RhCl(C_2H_4)_2]}\ + \text{EtH} \tag{12.37}$$

$Cp^*_2ScMe$ 催化的丙烯氢甲基化反应包括烯烃对 Sc—Me 键的插入,接着 σ 键迁移得到最终产物 $Me_3CH$,如图 12.13 所示[36b]。



图 12.13　$Cp^*_2ScMe$ 催化的丙烯氢甲基化反应机理

尽管烷烃化学存在诸多优点,但是,开发出各种强大而选择性好的催化剂以实现对不同烷烃的转化仍然是今后有机金属化学的一个挑战性领域。

## 12.5　有机金属材料和聚合物

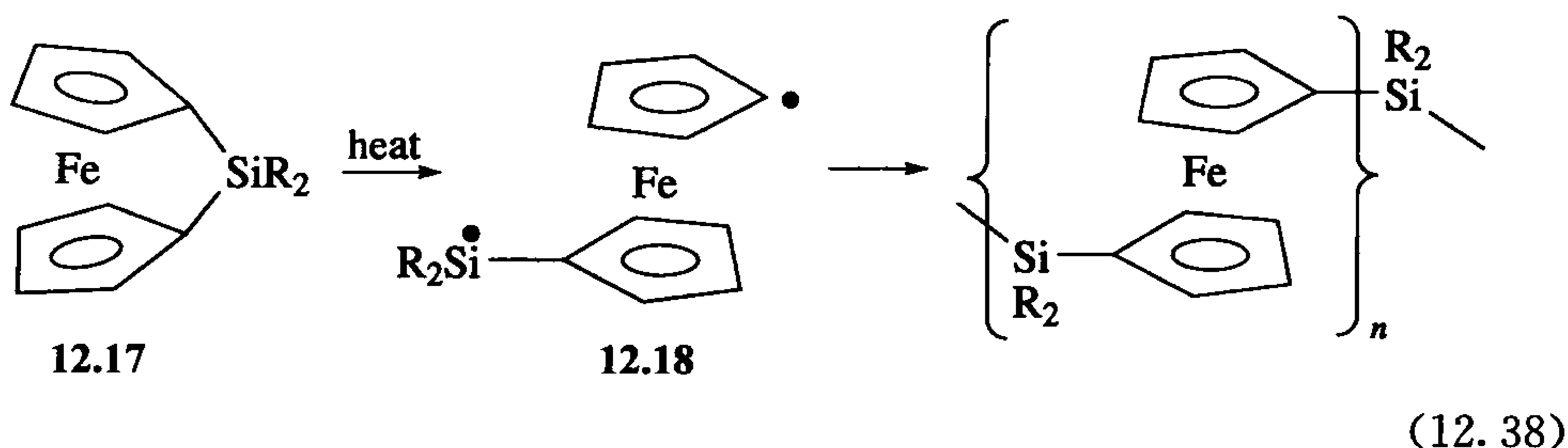
无机化学为人类提供许多材料——从混凝土到硅芯片,这些都是现代生活必不可少的物质。将来,特别是随着替代能源的兴起,需要设计更多具有特殊性能的材料。有机金属化学已开始在几个方面做出贡献。比如,在金属有机化学气相沉积(metal organic chemical vapor deposition,MOCVD)技术中[37],挥发性金属化合物在一个热的表面发生分解,而金属则沉积下来形成薄膜。一个典型的例子是以 $Cr(C_6H_6)_2$ 来沉积 Cr 薄膜。

多孔材料如沸石[38],其内部存在孔隙,结构清晰,被证明是宝贵的催化剂。它

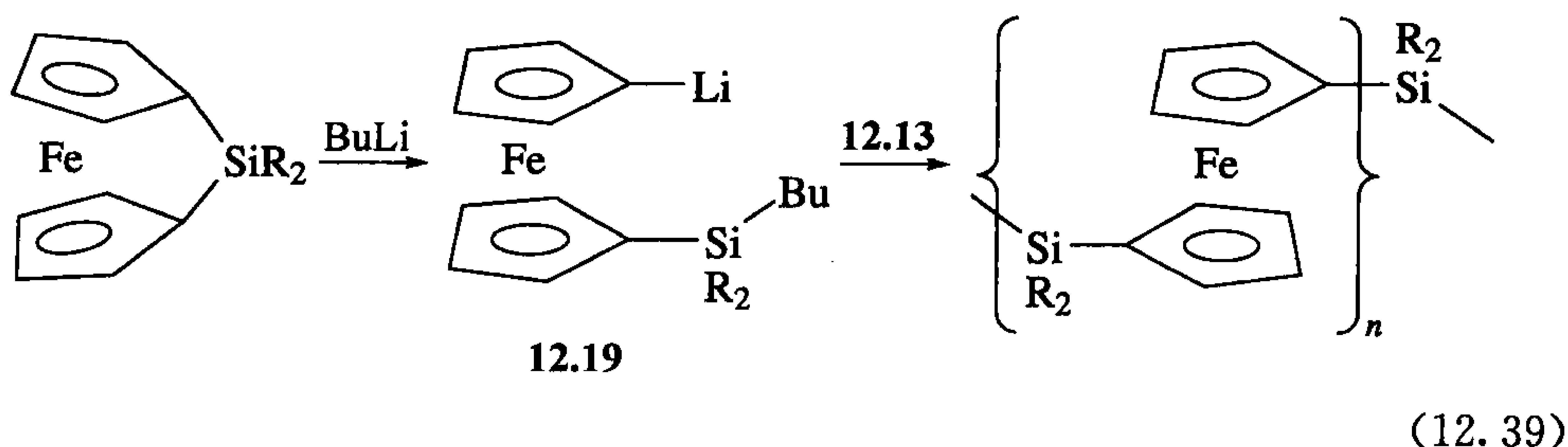
们具有硅酸铝晶格结构，酸性的质子位于孔隙中形成催化活性中心。这些物质并不是有机金属化合物，有机硅化合物可作为合成它们的前体。反应只在物质内部的孔穴中进行，所以只有一定尺寸的化合物才能够进入和离去，这取决于沸石确切的结构。例如，Exxon-Mobil 公司开发的酸性 ZSM-5 沸石催化剂能够将甲醇转化为汽油烃和水。主族化学在这一领域再次占据主要地位，但具有过渡金属催化中心的一些掺杂材料也已为人所知。

另一类有机金属材料是通过结晶有机金属前体得到的。这些前体具有形成氢键的基团，能在整个晶格中建立起一个氢键网络[39]。有时称为晶体工程，对晶格中的分子起定位作用。该领域一个重要的发展是 Yaghi 等[40]利用线形桥联配体如 4,4′-联吡啶作为刚性棒将金属离子或簇连接到具有大孔穴的开放晶格中。这些介孔材料能够结晶，它们的结构是确定的。到目前为止，没有一个是有机金属化合物，但是它们对包括氢和甲烷在内的客体分子具有非常强的吸附能力。

有机金属化学提供聚合催化剂，对聚合物工业有非常大的贡献(见 12.2 节)。不过由有机金属单体衍生的聚合物正引起人们的关注，虽然现在还处于实验阶段。其中研究最多的聚二茂铁硅烷[41]，是通过二茂铁番(二茂铁两个环通过桥连接，如 **12.17**)的开环聚合(ROP)得到的。作为聚合反应的驱动力，桥的张力能为 16～20 kcal/mol。这从环的斜面夹角大小为 16°～21°也可看出桥的张力。式 12.38 所示的热聚合路线可以得到相对分子质量非常高的物质(**12.17** 聚合时 $M_w$ 为 $10^5$～$10^6$)。生成的聚合物经过加工处理，在平面上通过蒸发去除溶剂可制成膜。




(12.38)



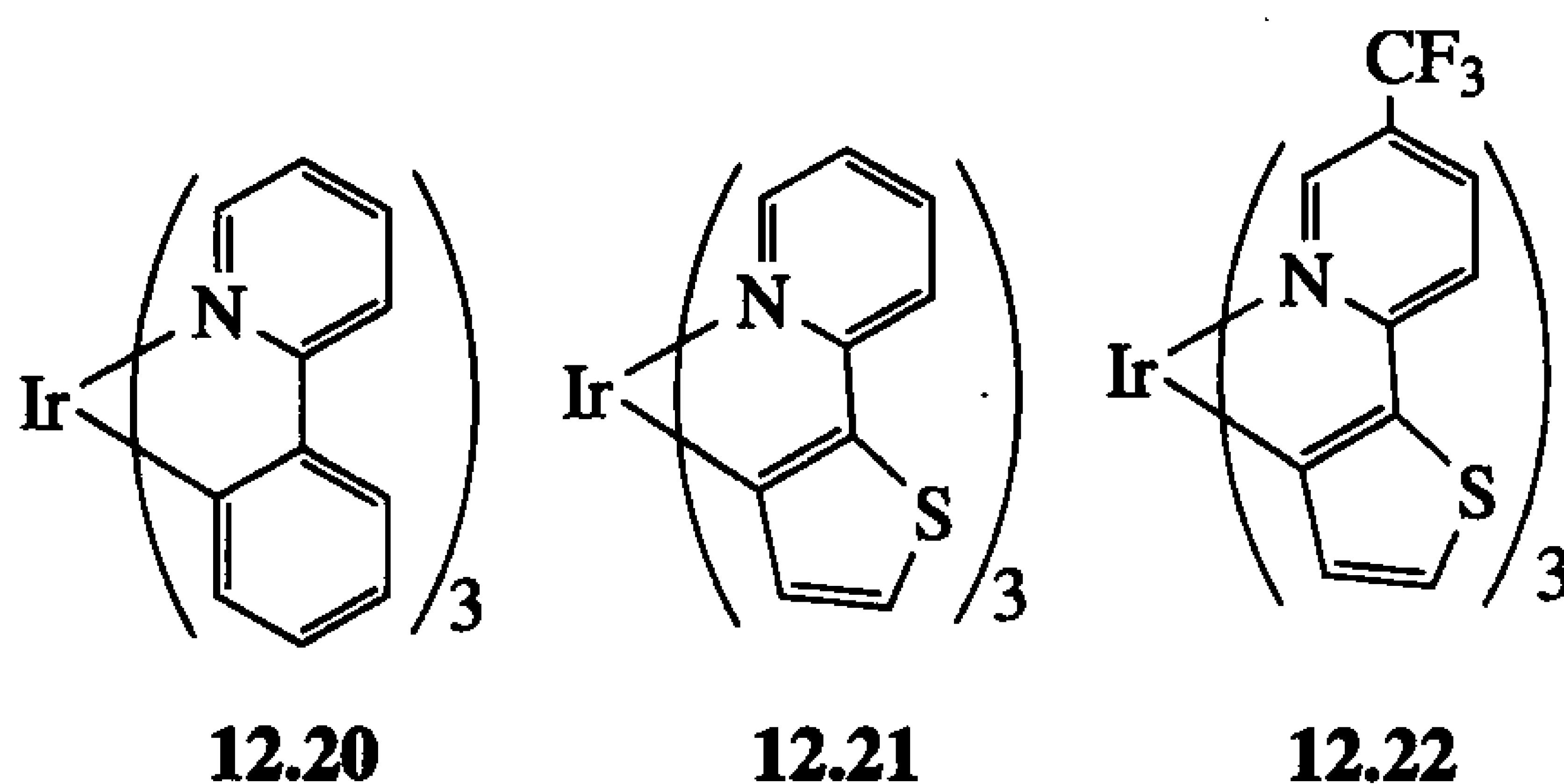

(12.39)

二茂铁番的热开环聚合反应(ROP)可能是通过双自由基 **12.18** 进行的。但也可以在四氢呋喃中用丁基锂引发，此时中间体可能是 **12.19**。引发聚合更易于控

制且能得到更好的多分散性(单条链的相对分子质量与平均相对分子质量的偏差小)。得到的聚合物也是活性的,意味着 Li 原子留在链末端,从而允许链端的官能化,或引入第二种单体形成新的第二种聚合物结构模块。也可以用过渡金属催化 **12.17** 发生开环聚合,与丁基锂引发的反应相比,其优点是受纯度的影响较小。

有机金属材料另一个应用是有机发光二极管(organic light-emitting diodes, OLEDs)。使用"有机"一词是因为一些 OLEDs 并不含金属,其中发光是对电压的响应。有机发光二极管可以用于下一代计算机或 DVD 播放机,替代这些电器中人们熟悉的液晶显示器,因为有机发光二极管比传统的液晶显示器能更好地抗弯曲和振动。

通过一定电压将电子和空穴注入有机发光二极管中,当它们相互找到对方,便发射出相当于分子 HOMO—LUMO 能量差值的能量。环金属化的 Ir(Ⅲ)配合物[42](如 **12.20**～**12.22**)已被证实能够通过改变其结构来实现对发射波长的有效调控。




**12.20**　　**12.21**　　**12.22**

- 卡宾最重要的应用是催化烯烃复分解反应(见 12.1 节)。
- 催化烯烃聚合反应是有机金属化学最重要的应用。
- C—H 键活化(见 12.4 节)的重要性正在上升。

## 参考文献


[1] R. H. Grubbs, *Handbook of Metathesis*, Wiley-VCH, Hoboken, NJ, 2003.

[2] R. L. Banks, *CHEMTECH* **16**, 112, 1986.

[3] R. R. Schrock and A. H. Hoveyda, *Angew. Chem. -Int. Ed. Engl.* **42**, 4592, 2003.

[4] R. H. Grubbs, *Tetrahedron* **60**, 7117, 2004.

[5] J. L. Hérisson and Y. Chauvin, *Makromol. Chem.* **141**, 161, 1971.

[6] J. C. Mol, *J. Mol. Catal. A* **213**, 39, 2004.

[7] U. H. F. Bunz, *Chem. Rev.* **100**, 1605, 2000.

[8] E. Y. X. Chen and T. J. Marks, *Chem. Rev.* **100**, 1391, 2000.

[9] M. C. Chen, J. A. S. Roberts, and T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 4605, 2004.

[10] H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mulhaupt, B. Rieger, and R. M. Waymouth, *Angew. Chem. -Int. Ed. Engl.* **34**, 1143, 1995.

[11] K. J. Ivin, J. J. Rooney, C. D. Stewart, M. L. H. Green, and R. Mahtab, *Chem. Commun.* 604, 1978.

[12] L. Y. Fan, D. Harrison, T. K. Woo, and T. Ziegler, *Organometallics* **14**, 2018, 1995.

[13] L. Clawson, J. Soto, S. L. Buchwald, M. L. Steigerwald, and R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 3377, 1985.

[14] H. Krauledat and H. H. Brintzinger, *Angew. Chem. -Int. Ed. Engl.* **29**, 1412, 1990.

[15] P. L. Watson and D. C. Roe, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 6471, 1982.

[16] S. D. Ittel, L. K. Johnson, and M. Brookhart, *Chem. Rev.* **100**, 1169, 2000; V. C. Gibson and S. K. Spitzmesser, *Chem. Rev.* **103**, 283, 2003.

[17] M. E. Dry, *Catal. Today* **71**, 227, 2002.

[18] C. M. Thomas and G. Suss-Fink, *Coord. Chem. Rev.* **243**, 125, 2003.

[19] G. J. Sunley and D. J. Watson, *Catal. Today* **58**, 293, 2000.

[20] X. L. Yin and J. R. Moss, *Coord. Chem. Rev.* **181**, 27, 1999; T. Sakakura, J. C. Choi, and H. Yasuda, *Chem. Rev.* **107**, 2365, 2007.

[21] Y. Himeda, *Eur. J. Inorg. Chem.* 3927, 2007.

[22] (a) R. H. Crabtree, *J. Organometal. Chem.* **689**, 4083, 2004; (b) F. Kakiuchi and N. Chatani, *Adv. Synth. Catal.* **345**, 1077, 2003; (c) J. A. Labinger and J. E. Bercaw, *Nature* **417**, 507, 2002.

[23] V. Ritleng, C. Sirlin, and M. Pfeffer, *Chem. Rev.* **102**, 1731, 2002.

[24] S. Das, C. D. Incarvito, R. H. Crabtree, and G. W. Brudvig, *Science* **312**, 1941, 2006.

[25] A. E. Shilov and G. B. Shul'pin, *Activation and Catalytic Reactions of Saturated Hydrocarbons in the Presence of Metal Complexes*, Kluwer, Dordrecht, 2000.

[26] R. A. Periana, D. J. Taube, S. Gamble, H. Taube, T. Satoh, and H. Fujii, *Science* **280**, 560, 1998 and references therein; R. A. Periana, G. Bhalla, W. H. Tenn, K. J. H. Young, X. Y. Liu, O. Mironov, C. H. Hones, and B. R. Ziatdinov, *J. Mol. Catal. A* **220**, 7, 2004.

[27] G. I. Childs, D. C. Grills, X. Z. Sun, and M. W. George, *Pure Appl. Chem.* **73**, 443, 2001.

[28] R. H. Crabtree, J. M. Mihelcic, and J. M. Quirk, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 7738, 1979; **104**, 107, 1982.

[29] (a) A. H. Janowicz and R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 352, 1982. (b) M. J. Wax, J. M. Stryker, J. M. Buchanan, C. A. Kovac, and R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 1121, 1984. (c) M. C. Asplund, P. T. Snee, J. S. Yeston, M. J. Wilkens, C. K. Payne, H. Yang, K. T. Kotz, H. Frei, R. G. Bergman, and C. B. Harris, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 10605, 2002.

[30] D. Baudry, M. Ephritilchine, H. Felkin, and R. Holmes-Smith, *Chem. Commun.* 788, 1983.

[31] K. M. Zhu, P. D. Achord, X. W. Zhang, K. Krogh-Jespersen, and A. S. Goldman, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 13044, 2004.

[32] A. S. Goldman, A. H. Roy, Z. Huang, R. Ahuja, W. Schinski, and M. Brookhart, *Science* **312**, 257, 2006.

[33] W. H. Bernskoetter and M. Brookhart, *Organometallics* **27**, 2036, 2008.

[34] H. Y. Chen, S. Schlecht, T. C. Semple, and J. F. Hartwig, *Science* **287**, 1995, 2000; J. F. Hartwig, K. S. Cook, M. Hapke, C. D. Incarvito, Y. B. Fan, C E. Webster, and M. B. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 2538, 2005.

[35] J. Y. Cho, M. K. Tse, D. Holmes, R. E. Maleczka, and M. R. Smith, *Science* **295**, 305, 2002.

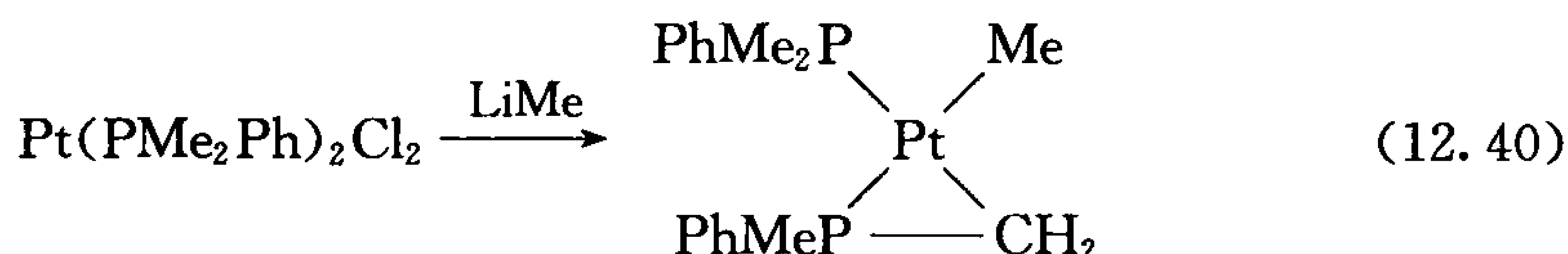
[36] (a) M. E. van der Boom and D. Milstein, *Chem. Rev.* **103**, 1759, 2003. (b) A. A. Sadow and D. T. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 7971, 2003.

[37] A. N. Gleizes, *Chem. Vapor Depos.* **6**, 155, 2000.

[38] A. Taguchi and F. Schuth, *Micropor. Mesopor. Mater.* **77**, 1, 2005.
[39] D. Braga and F. Grepioni, *Acc. Chem. Res.* **33**, 601, 2000.
[40] M. Eddaoudi, D. B. Moler, H. L. Li, B. L. Chen. T. M. Reineke, M. O'Keeffe, and O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.* **34**, 319, 2001.
[41] K. Kulbaba and I. Manners, *Macromol. Rapid Comm.* **22**, 711, 2001.
[42] B. W. Ma, P. I. Djurovich, S. Garon, B. Alleyne, and M. E. Thompson, *Adv. Funct. Mater.* **16**, 2438, 2006; T. U. Raja, J. Y. Lee, I. T. Kim, and S. H. Lee, *Monatsheft. Chem.* **139**, 725, 2008.

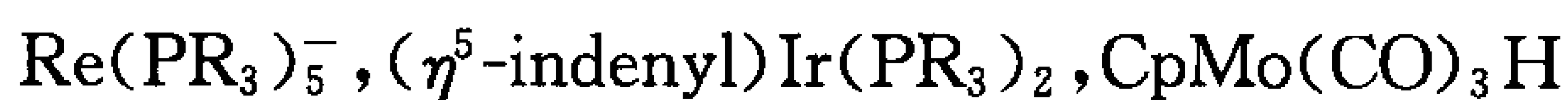
## 练 习 题

1. 根据图 12.9 从 CO 和 $H_2$ 开始的水煤气变换反应机理，试推导其逆反应即从 $CO_2$ 和 $H_2O$ 为起始原料生成 $H_2$ 和 CO 的机理。
2. 以 Grubbs 型催化剂[$RuCl_2(PCy_3)_2(=CHPh)$]催化乙基乙烯基醚 $EtOCH=CH_2$ 的复分解反应只得到一种稳定的金属配合物和等量的一种烯烃产物。试推测产物的结构并解释反应为什么是计量反应而不是催化反应。
3. 下面的反应看起来是环金属化反应，请问与一般的氧化加成机理有何不同？试提出其他机理。

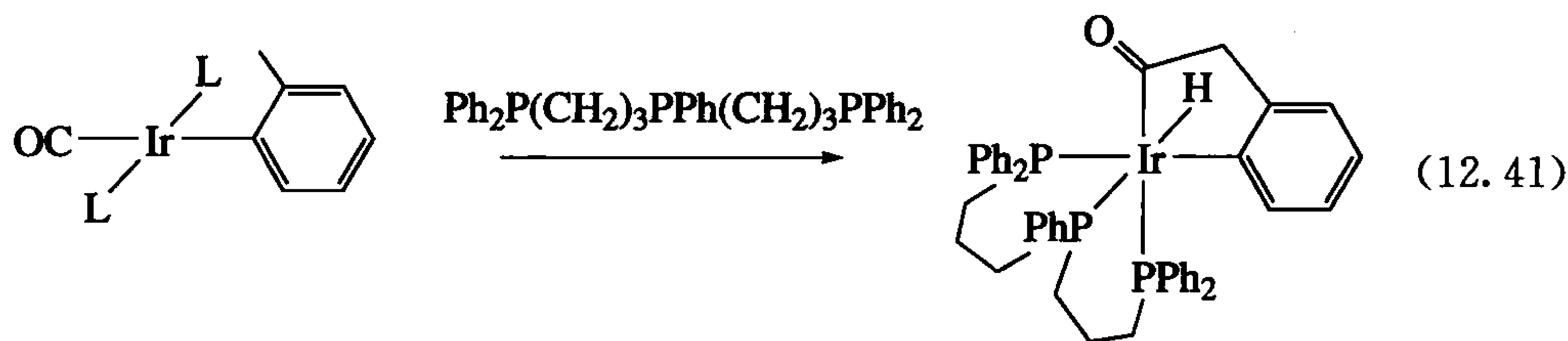


(12.40)

4. 写出以下三种配合物分别和 $CO_2$ 作用得到的产物。并说出哪一种配合物最有可能与二氧化碳结合($R=CH_3$)。

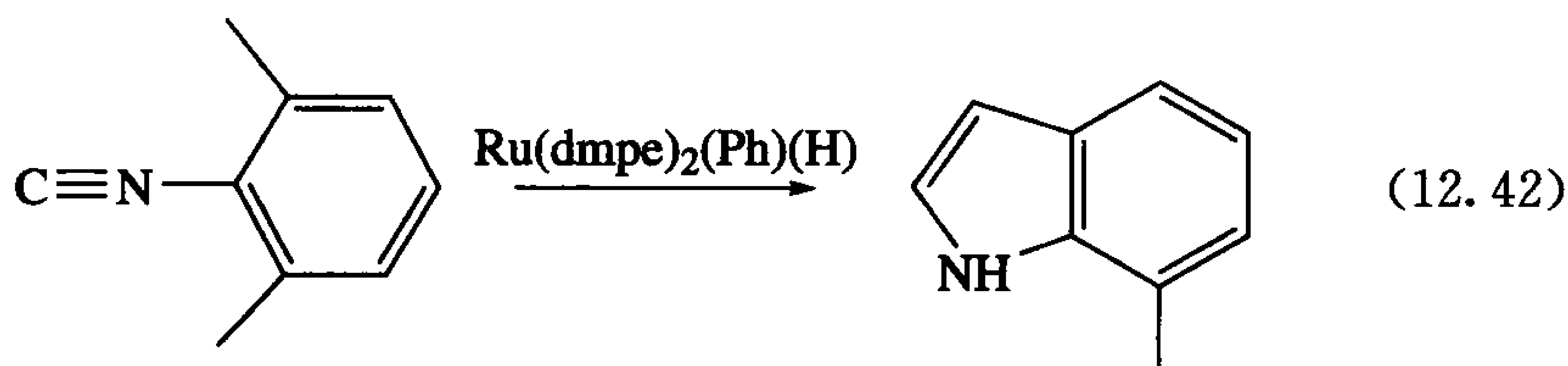

$Re(PR_3)_5^-$，($\eta^5$-indenyl)$Ir(PR_3)_2$，$CpMo(CO)_3H$

5. 指出下面反应的可能机理。



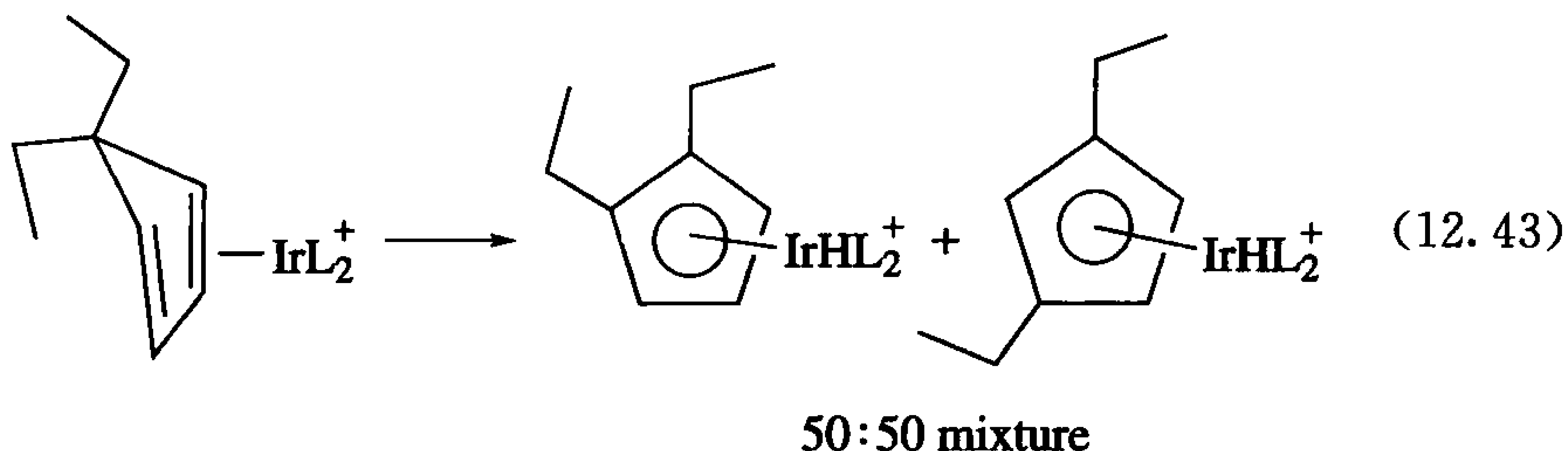
(12.41)

6. 提出下面反应的可能机理并对其进行验证。



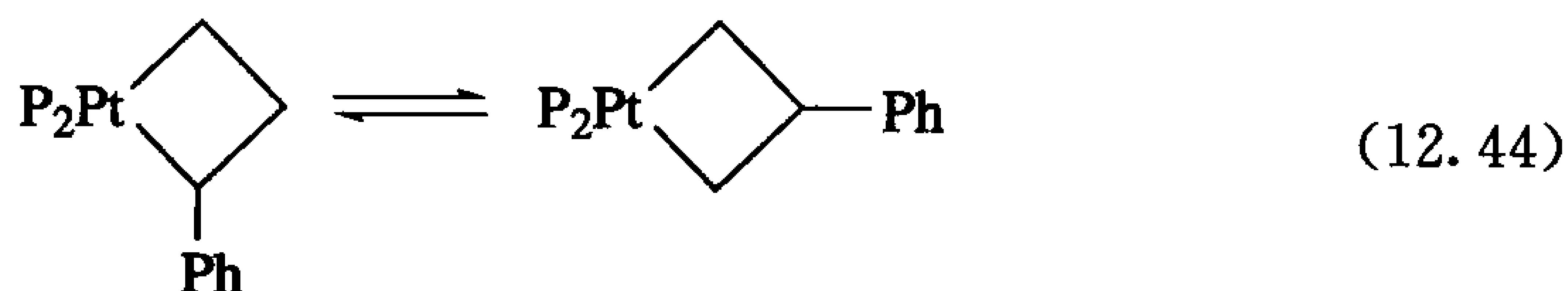
(12.42)

7. 指出下面反应的可能机理并对其进行验证。



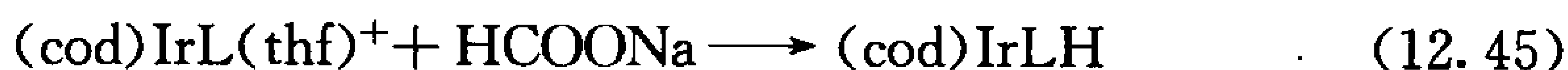

(12.43)

8. 指出下面反应的可能机理及其验证的方法。



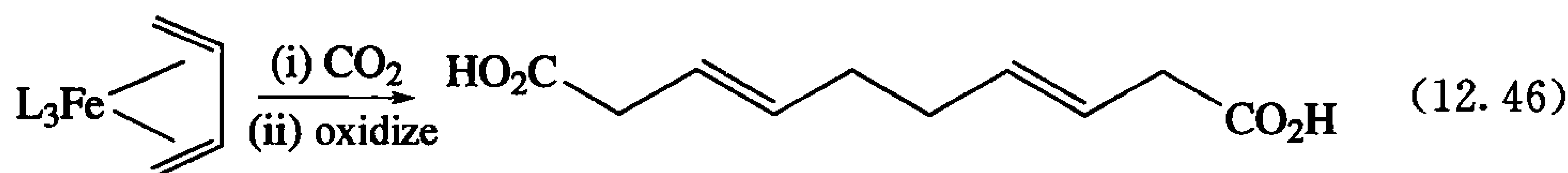

(12.44)

9. 指出下面反应的可能机理及其验证的方法。



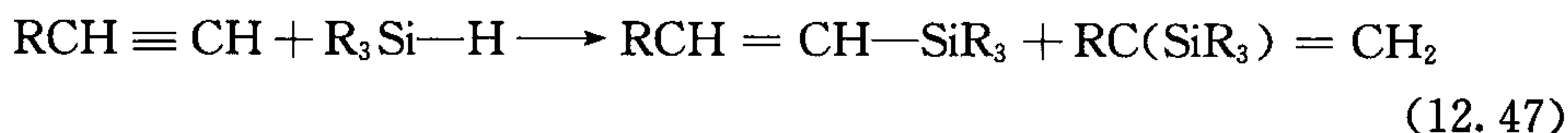
$$(cod)IrL(thf)^+ + HCOONa \longrightarrow (cod)IrLH \qquad (12.45)$$

10. 解释式 12.46 的产物是如何形成的。




(12.46)

11. 下面的氢硅化反应在各种催化剂包括均相和非均相催化剂催化下进行。写出通式为 $L_nM$ 的均相催化剂的可能机理。



$$RCH \equiv CH + R_3Si—H \longrightarrow RCH = CH—SiR_3 + RC(SiR_3) = CH_2 \qquad (12.47)$$

12. 在类似于孟山都乙酸工艺的系统中，以[(dpe)RhI(CO)]为催化剂并有 $H_2$存在时，用甲醇/碘化氢进行羰基化作用，最后得到乙醇。请给出两种合理的反应机理，并提出一个测试实验对两种机理进行区分。

13. 如图 12.1 所示的乙酸工艺中，通常有少量的乙酸酐$(MeCO)_2O$生成。请解释乙酸酐生成的机理，并回答如何提高乙酸酐生成的速率。

14. 解释图 12.13 中甲烷活化步骤为什么是$\sigma$键迁移而不是氧化加成/还原消除？为什么不发生$\beta$消除得到 $Me_2C{=}CH_2$作为最终产物？

# 第 13 章　簇合物、纳米颗粒、材料和表面

我们现在来看一下比单核配合物结构更大的物质，先从含 2～50 个金属原子的金属簇合物开始，然后到含 50～$10^8$ 个金属原子的金属纳米材料。它们在分子与材料之间搭起了一座桥梁。最后，我们再了解一下超大分子和表面有机金属化学。

不饱和(<18e)$ML_n$ 碎片凝聚成的聚集体$[ML_n]_m$ 称为簇合物，它由 M—M 金属键相互连接而成[1]。不同于形成链状或环状(如 $C_6H_{12}$、$S_8$)的第 14～16 族元素，作为缺电子基的过渡金属更倾向于形成簇合物，使所含 M—M 金属键的数量最大化，从而使可获得的电子能够被最大化共享。从这方面来说，过渡金属和缺电子的主族元素硼类似，后者也能形成大量的簇合物。

一个簇合物也可被视为一个金属小碎片被一些能起稳定化作用的配体所包围。这种情形最适用于理解纳米粒子，不过纳米粒子的核比簇合物稍大。通常会选用除一氧化碳以外的其他稳定化配体来使它们能够被解离出来达到裸露出金属表面的目的，比如在一个催化反应中当底物接近该簇合物时。

有些材料的表面如二氧化硅可以用活泼的有机金属体来组装，这样即便是对低配位数的物质也会导致一些不寻常的反应模式产生。因此，本章主要介绍一些典型案例。

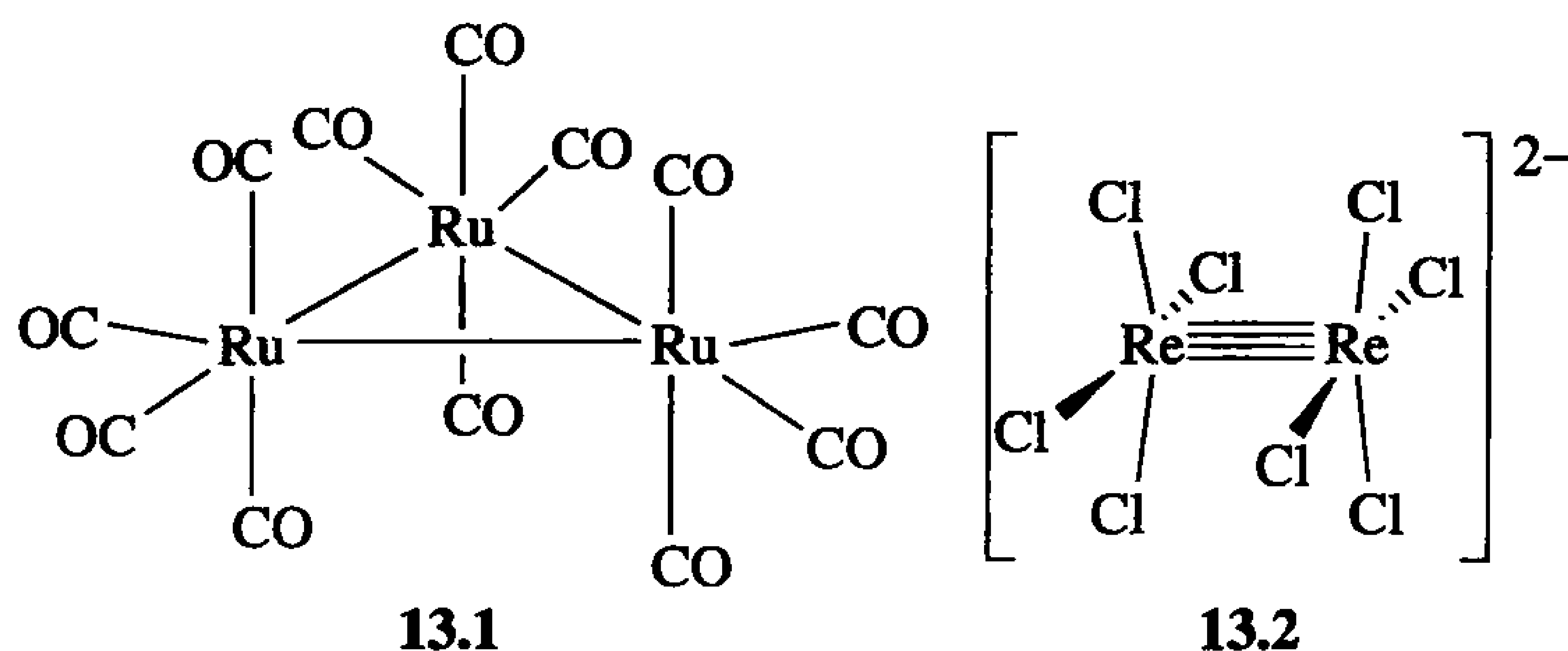
## 13.1　簇合物结构

簇合物一词在化学中有非常广泛的意义，它表示类似单元的组合。在金属有机领域，它通常是指具有一些 M—M 键的配合物，但在生物无机和配位化学中(见第 16 章)，这个词是指任何多金属单元，但在该化合物中金属仅通过桥配体相互键连而没有 M—M 键。

在金属有机的金属簇合物中，CO 是一种很常见的配体，如 $Ru_3(CO)_{12}$ (**13.1**)。CO 位阻足够小，不与相邻金属配位的 CO 冲突从而与多金属单元中的每个金属兼容。CO 结合力非常强，因此它对金属内核的相互聚集产生一个能垒，通常这些金属核在没有稳定化配体存在时便会相互聚集。与单核化合物一样(见 4.1 节)，CO 既可以作为金属核的 $\sigma$ 电子给体，也可作为其 $\pi$ 电子受体。因此它不能极大地削弱和增强核电子数，使 M—M 键与这些配体层相互共存。

虽然零价簇合物的主要配体是 CO，但也有更高价的簇合物如$[Re_2Cl_8]^{2-}$

(**13.2**)[2]。正如预期的那样,硬的高价金属如 Re(III),其典型配体有卤素及 N 和 O 等电子给体,很少包括金属有机配体。



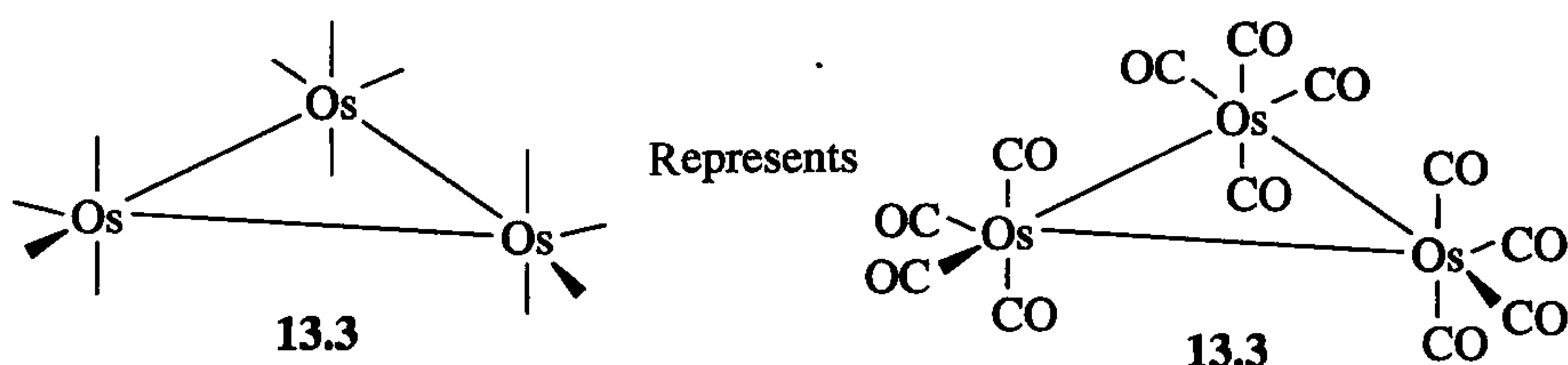

**13.1**　　**13.2**

## 13.2 结　　构

簇合物化学通常需要 X 射线衍射来表征物质的晶体,也许由于这个原因,结构问题往往被关注得最多。M—M 单键键长通常与金属元素中的键长相当,但桥联配体 CO 往往能增强金属间的相互吸引。并非所有 M—M 键都通过桥联,如[$(CO)_5Mn—Mn(CO)_5$],但这种键[3]比较弱[(28±4) kcal/mol],键长通常较长,为 2.93 Å;而在[$(CO)_3Fe(\mu\text{-}CO)_3Fe(CO)_3$]中键长仅为 2.46 Å。[$CpCr(CO)_3$]$_2$的键能仅为 17 kcal/mol,这种没有支撑的 M—M 键甚至在室温下就会发生自发断裂与重组。

### 13.2.1 有效原子序数(EAN)规则

只有较简单的簇合物才适用 18 电子规则。例如在 $Os_3(CO)_{12}$中,如 **13.3** 所示,每个 $Os(CO)_4$ 单元的电子数是 16e,通过形成两个 M—M 键,每个金属原子各出一个电子成键达到 18 电子。由于每个金属具有相同的电负性,它们之间成的键被认为对氧化态没有贡献,因此该配合物含有 18e 的 Os(0)。与试图把电子(尤其是桥配体电子)划分给这个金属而不是另一个金属相比,把簇合物作为一个整体来计算其电子数更方便。按照这种计算方式,$Os_3(CO)_{12}$是一个 3×8e (Os 在第 8 族)+ 12×2e=48e 的簇合物。这是一个适合形成三角形簇合物的电子数。我们有 3×9=27 轨道,你可能认为应该需要 54e,但这是假设我们单独计算每个金属的电子数,然后把它们相加的情况。这样,我们会重复计算 M—M 键电子两次以上,因为在计算 $Os^1$ 时我们统计了来自 $Os^2$(从记账的角度来看)的 1e。而在计算 $Os^2$ 时,我们将会再次计算这些 M—M 键的电子。这就包含六个 M—M 成键电子,即三个 M—M 键,因此我们得到 54e−6e=48e。

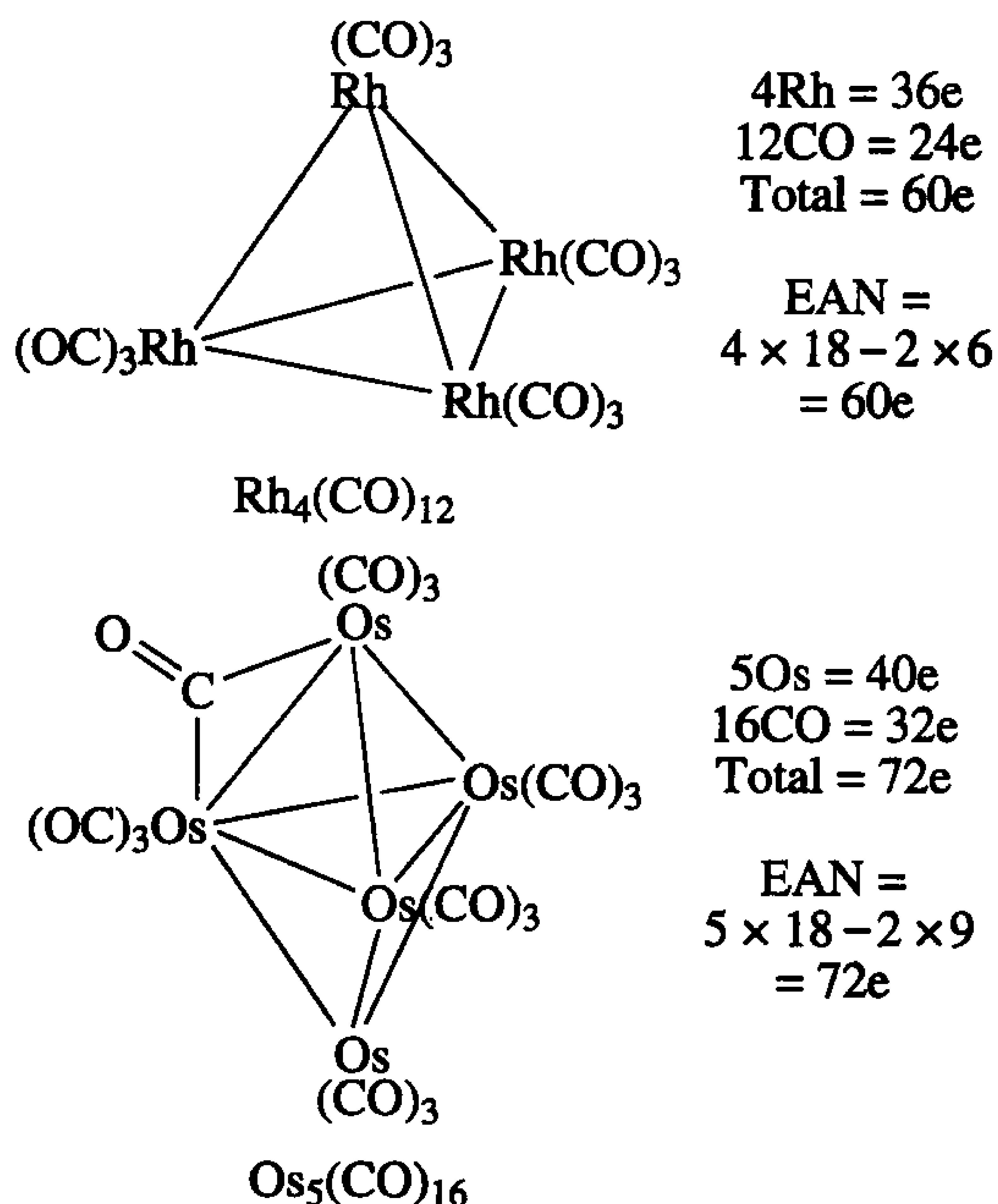



由于电子数总是大于 18，因此在簇合物化学中，我们不用 18 电子规则，而用有效原子序数(the effective atomic number，EAN)规则更为方便。闭壳结构与惰性气体的壳层相似(以 Os 为例，其对应的是惰性气体氡 Rn)，因此在簇合物中，Os 与 Rn 有相同的有效原子序数，是配位饱和的。

可用式(13.1)来计算含 $x$ 个核和 $y$ 个 M—M 键的某一簇合物的 EAN 电子数：

$$\text{EAN count} = 18x - 2y \tag{13.1}$$

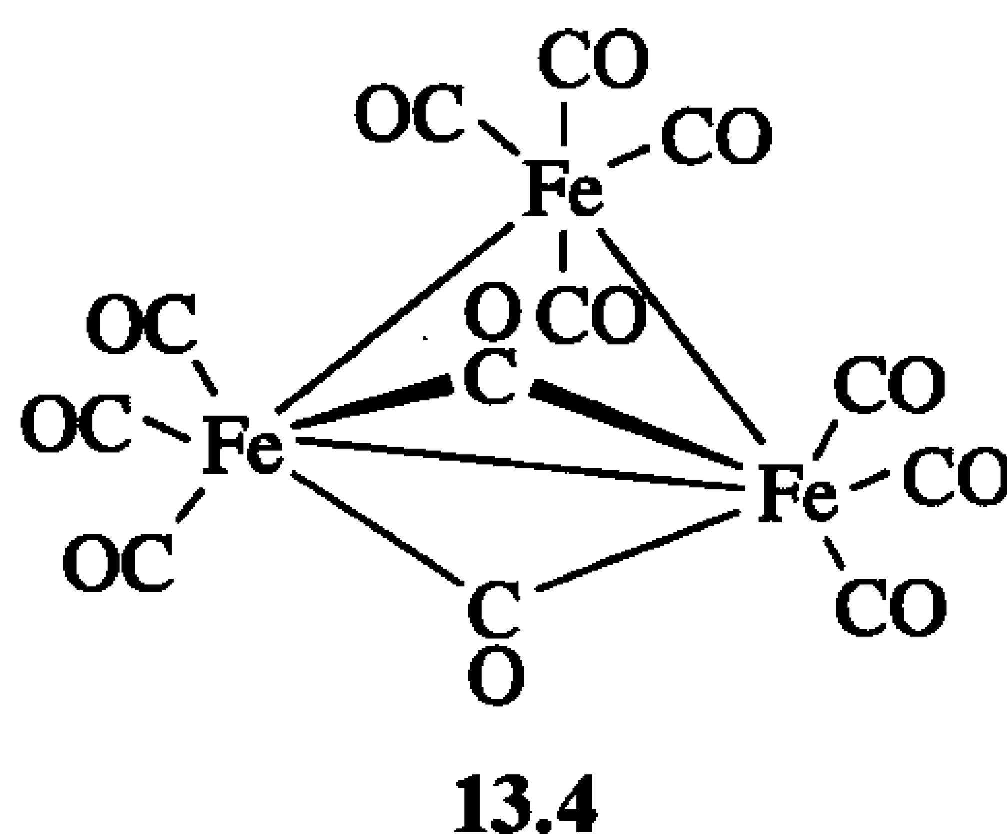
例如，对于 $Mo(CO)_6$，$y$ 为 0，由式 13.1 计算结果为 18 个电子数；对于 $(CO)_5Mn—Mn(CO)_5$，$y$ 为 1，电子数为$(2\times18)-2$，即 34e，事实也如此，因为 2 个 Mn 贡献 14e，10 个 CO 提供 20e，因此这是一个 EAN 簇合物；前面讨论过的 $Os_3(CO)_{12}$的电子数是 48e ($y=3$)；对于四面体 $Rh_4(CO)_{12}$($y=6$)，根据式 13.1，作为一个 EAN 簇合物，该簇合物有 60e，实际上也如此；对于三角双锥构型的 $Os_5(CO)_{16}$($y=9$)，其 EAN 簇合物电子数正如发现的那样是 72e，值得注意的是，和端基 CO 的电子数一样，桥式 CO 的电子数也是 2e。



这些规则可以延伸到如图 13.1 所示的更复杂簇合物中，CO 结合的模式并不重要：无论是端基还是桥基，它都只作为一个贡献 2e 的整体，所以我们不能通过电子数来预测一个分子是否有 CO 桥键。对于第 8 族等电子 $M_3(CO)_{12}$簇合物，只有铁系列如 **13.4** 含有 CO 桥键；对于其他簇合物，如 **13.3**，只含有端基 CO。要注意的是，在本章较为复杂的示意图中，一条从金属画出来未标记的单线表示一个端位羰基，而连接两个金属的曲线则表示一个桥联 CO；只有对非 CO 配体会给予明确表明。

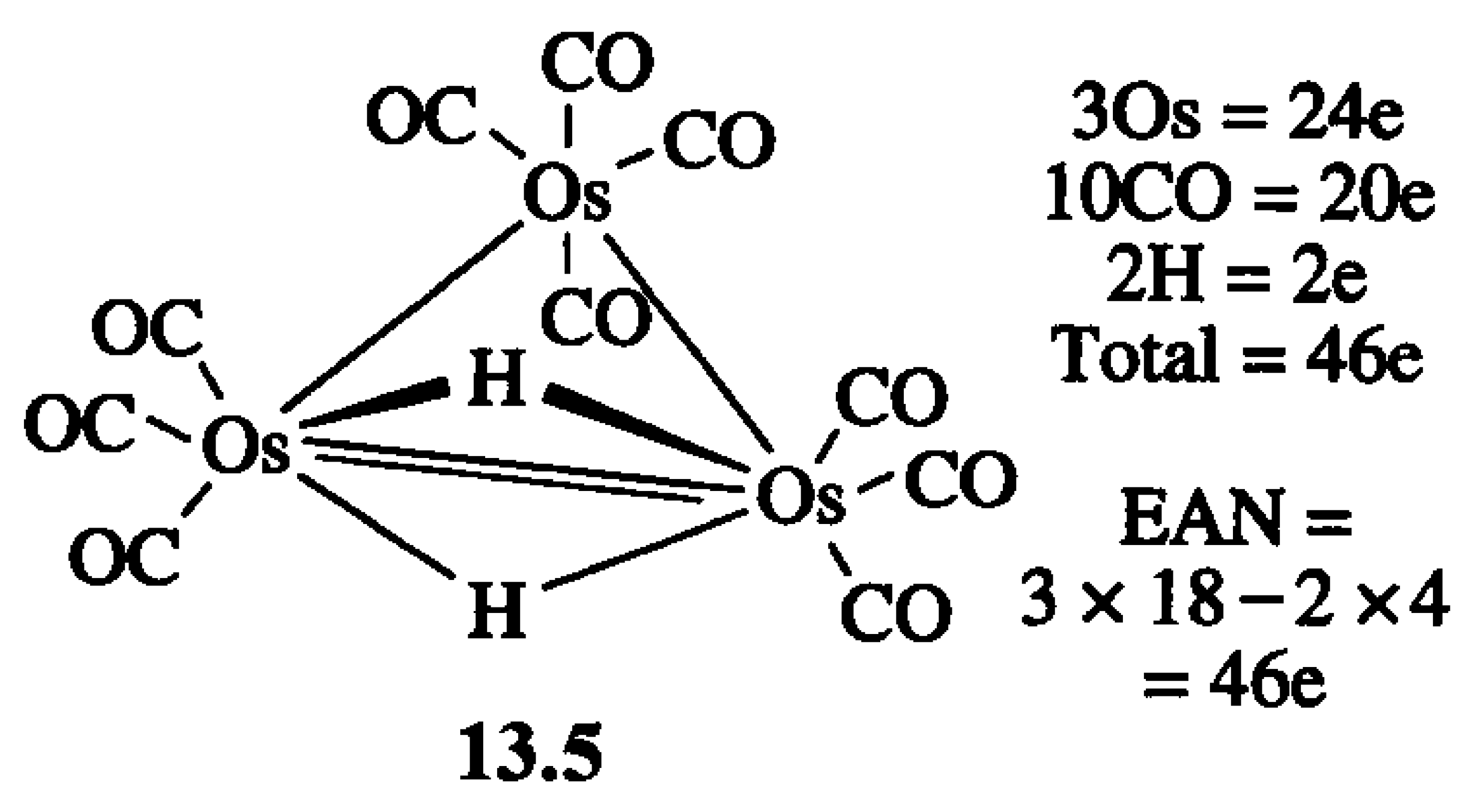
| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $Re_4H_4(CO)_{12}$ | 4 × Re = 28 | | $Fe_6C(CO)_{16}^{2-}$ | 6 × Fe = 48 | |
| | 4 × H = 4 | | | 1 × C = 4 | |
| | 12 × CO = 24 | | | 16 × CO = 32 | |
| | 56 | | | $2 \times e^-$ = 2 | |
| | | | | 86 | |
| $Os_3H_2(CO)_{10}$ | 3 × Os = 24 | | $Fe_3(\mu\text{-}CO)_2(CO)_{10}$ | 3 × Fe = 24 | |
| | 2 × H = 2 | | | 2 × μ-CO = 4 | |
| | 10 × CO = 20 | | | 10 × CO = 20 | |
| | 46 | | | 48 | |

图 13.1　簇合物的电子数



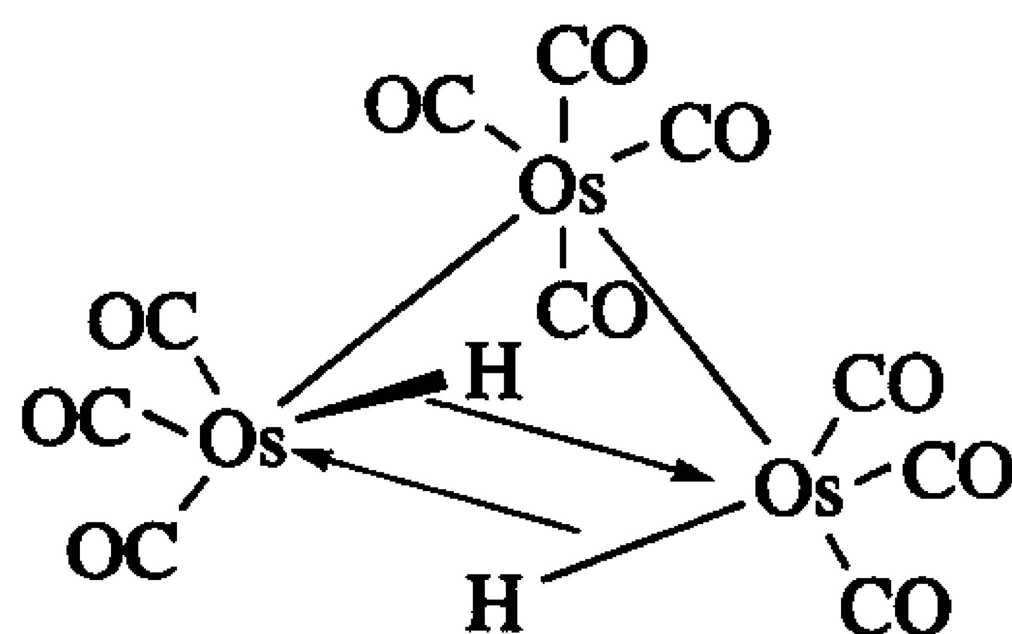

**13.4**

簇合物中不饱和的 $Os_3H_2(CO)_{10}$ 比 $Os_3(CO)_{12}$ 的反应活性要高得多。一种说法是，前者作为一个 46e 簇合物，比 EAN 的 48e 少 2e。它通常被认为是含有一个 Os＝Os"双键"，因为对一个含四个 M—M 键的三原子簇合物来说，其 EAN 数是 46e。因此，我们可以把 Os＝Os 双键看成像 C＝C 双键那样是不饱和的。结构显示 **13.5** 有两个 Os—H—Os 桥键。




**13.5**

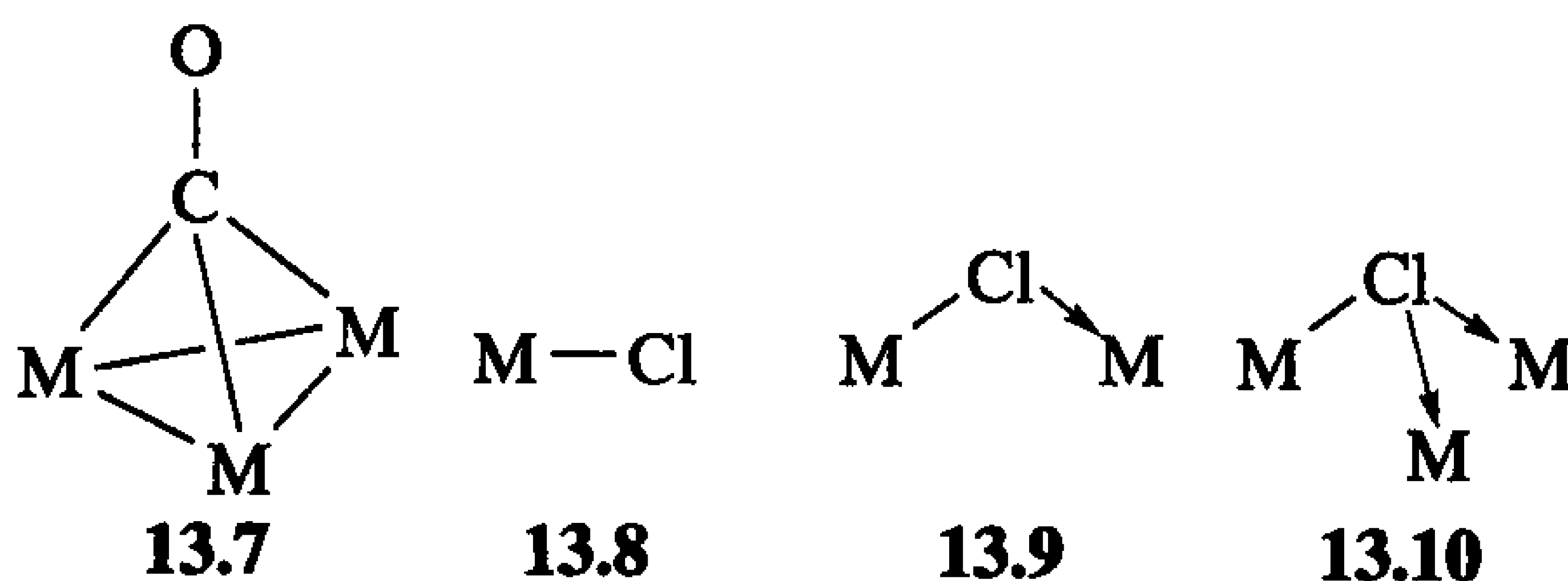
在讨论 M—H—M 键时(见 3.2 节)，我们看到存在这种桥意味着存在 M—M 成键。**13.5** 的表示方式是常规表示方式，但它并不表示簇合物拥有孤立的 M—M 和 M—H—M 键。实际上，如 **13.6** 所示，每个 M—H—M 单元包含一个三中心两电子键。这意味着 Os＝Os“双键”实际上是两个氢桥，该桥可以被打开而产生一个空位。这使二氢化物的活性远比 $Os_3(CO)_{12}$ 高，因此，在三锇簇合物化学中它是一种非常有用的起始材料。




**13.6**

第 9 族的四核簇合物 $M_4(CO)_{12}$ 有 60 个电子。如果簇合物要满足 EAN 规则，式 13.1 显示必须存在 6 个 M—M 键。正如预测的那样，一个四面体簇合物含有 6 个 M—M 键。总之，如果我们知道有多少个 M—M 键，就能推测分子是否拥有 EAN 数，或者假设分子是 EAN 簇合物，就可以推测出 M—M 金属键的数目。

面($\mu_3$)桥键是多核配合物的一个独特的成键模式。如果我们有一个面桥键 CO(**13.7**)，该键对簇合物只贡献出碳的一对孤对电子 2e。另外，一些配体的多余孤对电子也可以起作用。**13.8** 中氯作端基配体时只给出 1e；但其作为边($\mu_2$)桥键时(如 **13.9**)给出 3e；而如果作为面桥键(**13.10**)时，则向簇合物提供 5e，此时它的两对孤对电子发挥了作用(相应的离子模型中，其电子数分别是 2e、4e 和 6e，但这种模式在簇合物化学中并不常用)。

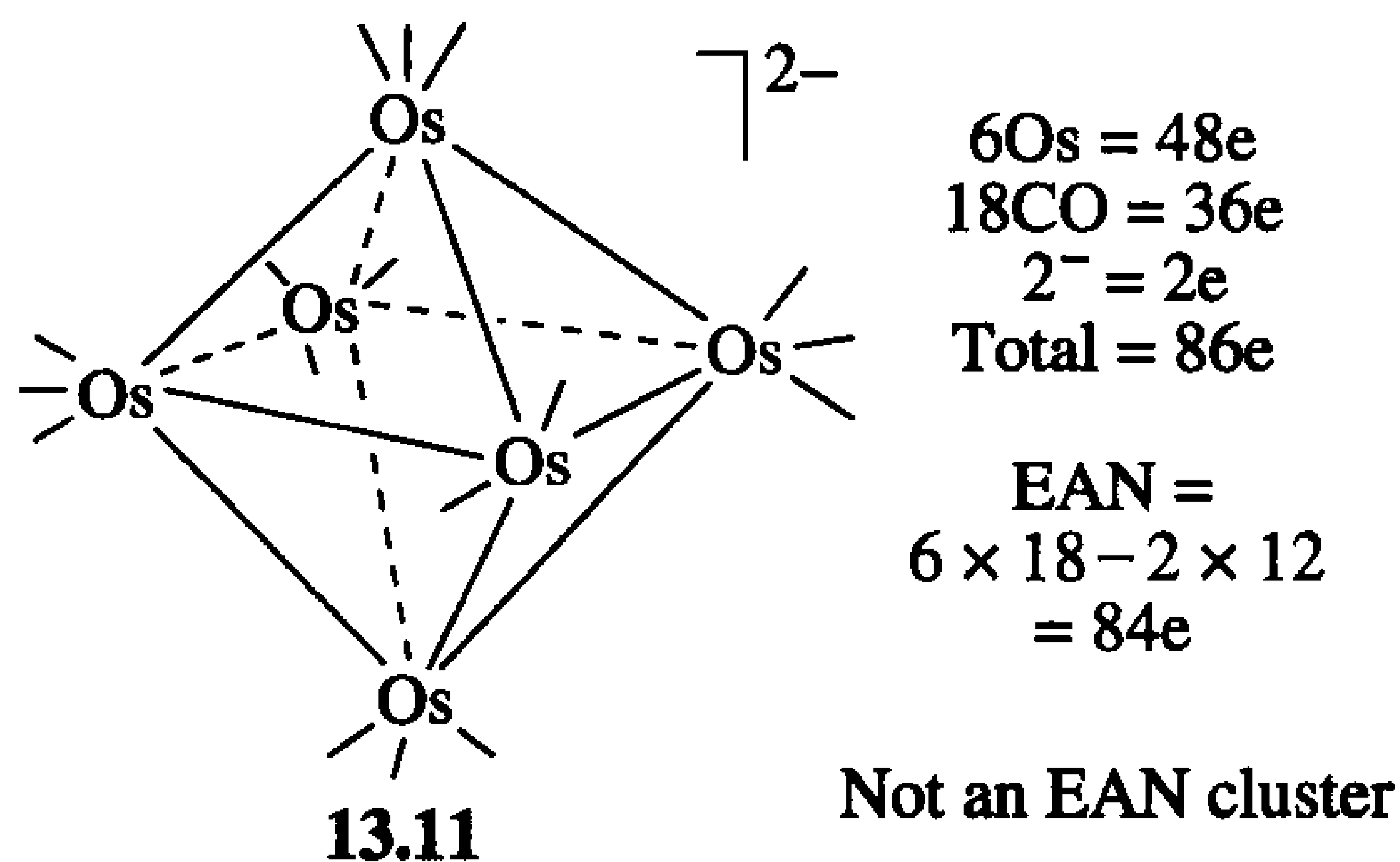



**13.7**　　**13.8**　　**13.9**　　**13.10**

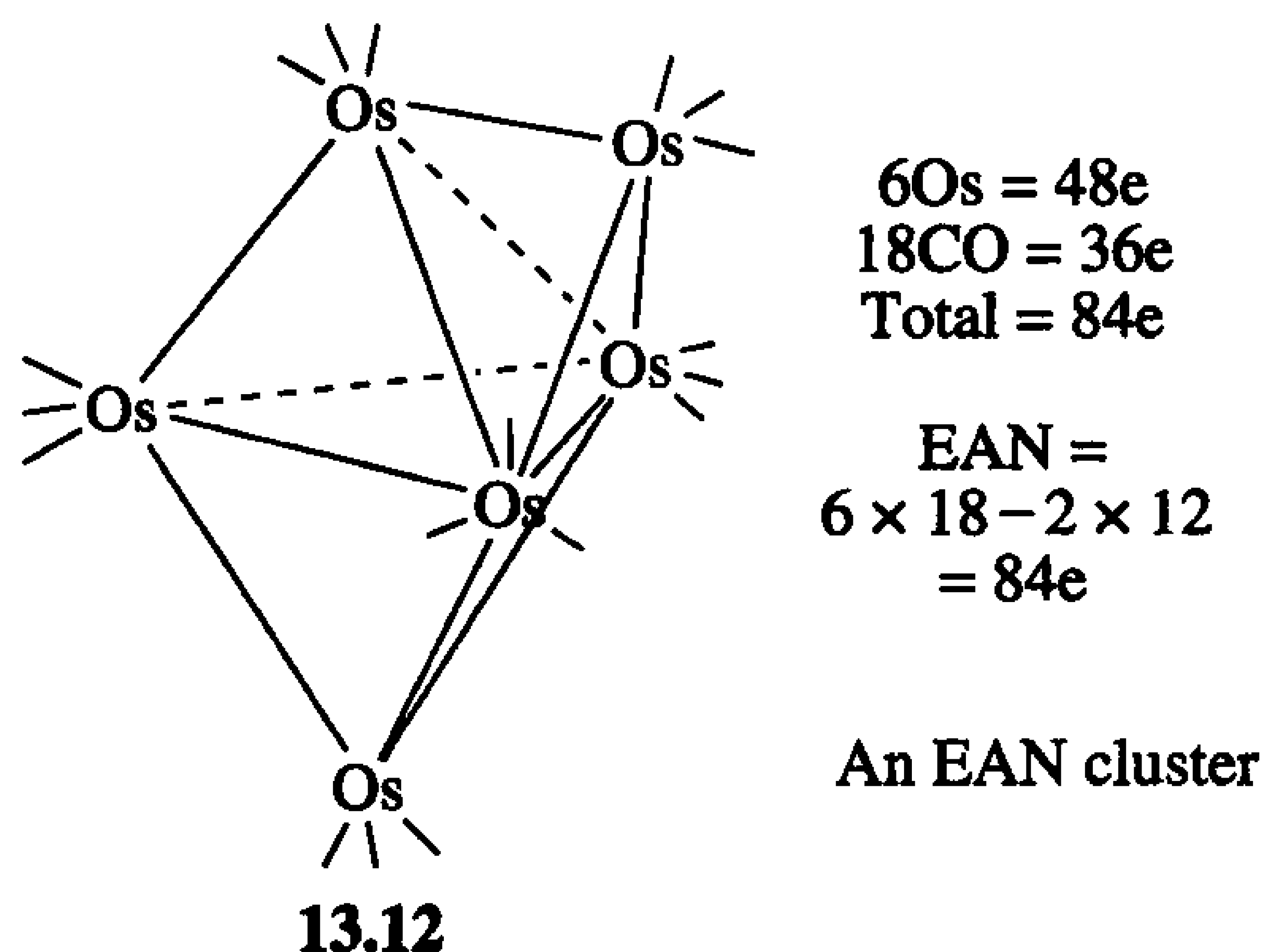
### 13.2.2　韦德规则

对有 6 个以及更多金属原子的金属簇合物来说，EAN 规则就不适用了。例如八面体$[Os_6(CO)_{18}]^{2-}$(**13.11**)是 86e 簇合物。根据式 13.1，假设有 12 个M—M 键，EAN 应该是 84e。然而簇合物并没有倾向于失去电子或离去一个配体的倾向。对于 $Os_6(CO)_{18}$(**13.12**)，它是一个真实的 84e 簇合物，它根本就不是八面体

结构,但却有 12 个 M—M 键。



13.11



13.12

多面体骨架电子对理论适用于计算非 EAN 规则的簇合物电子数,有时也称韦德规则(Wade's rules)[4]。对于这个理论,金属簇合物和相应的硼氢簇合物有很多相似之处。以具有相同电子数和轨道数的元素为例,如 C 和 H,它们可以形成如甲烷这样的满壳层分子。元素周期表中位于碳右侧的元素如 N,有多于轨道数的电子,因此它能将自己的孤对电子给予其他分子,如氨。像过渡金属一样,硼有比轨道数少的电子,所以它形成以 $BH_x$ 为单元的簇合物,这些单体通过 3 中心 2 电子成键模式共同分享获得的较少的电子,如 $B_2H_6$。更高级的硼氢化物阴离子 $B_nH_n^{2-}$ 形成多面体结构($n$=6～12),部分列举于图 13.2,这些构成了多面体结构的基础,涵盖了适用韦德规则的所有分子。簇合物的构型仅取决于簇合物的电子数(称为“骨架”电子),而不是其他任何因素。

为了找到适合硼簇合物 $B_nH_n^{2-}$ 的骨架电子数,我们假设每个 B—H 键是一种正常的 2e 共价键,它需要 H 和 B 各出 1e。由于硼本身拥有 3e,其中有 2e 贡献给簇合物,这意味着簇合物 $B_nH_n^{2-}$ 的电子数为 $2n + 2$ 个,其中 $2n$ 个电子来自 $n$ 个 BH 群,余下的两个电子来自两个负电荷。为了寻找这些电子的去向,我们认为每个 BH 单元有一个 $sp$ 轨道直接指向簇合物的中心,以及方向沿着簇合物表面的 $p_x$ 和 $p_y$ 轨道各一个(图 13.3)。根据该排布的分子轨道分析预测:当这些轨道都

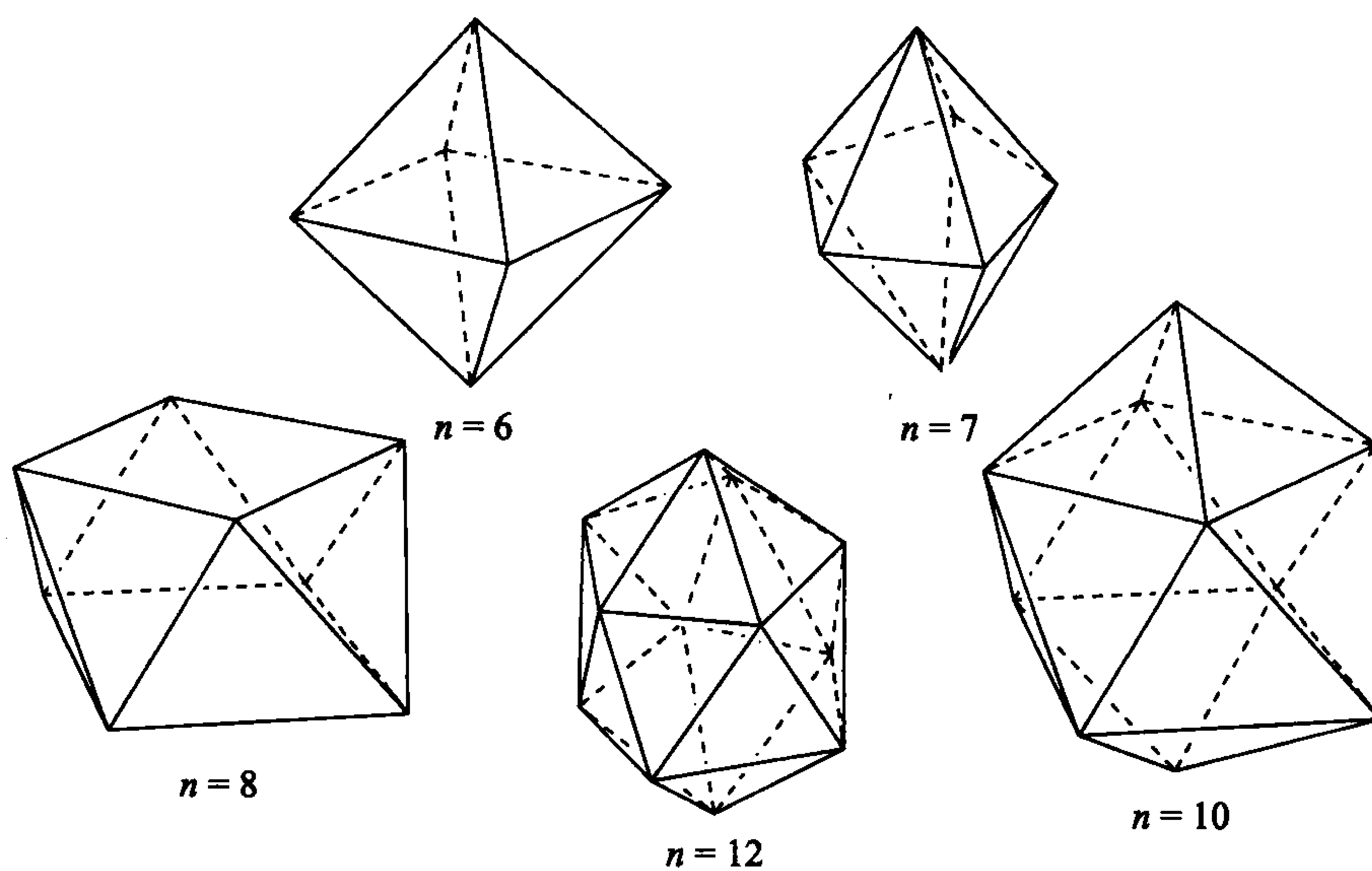



图 13.2　硼烷化合物常见的多面体结构

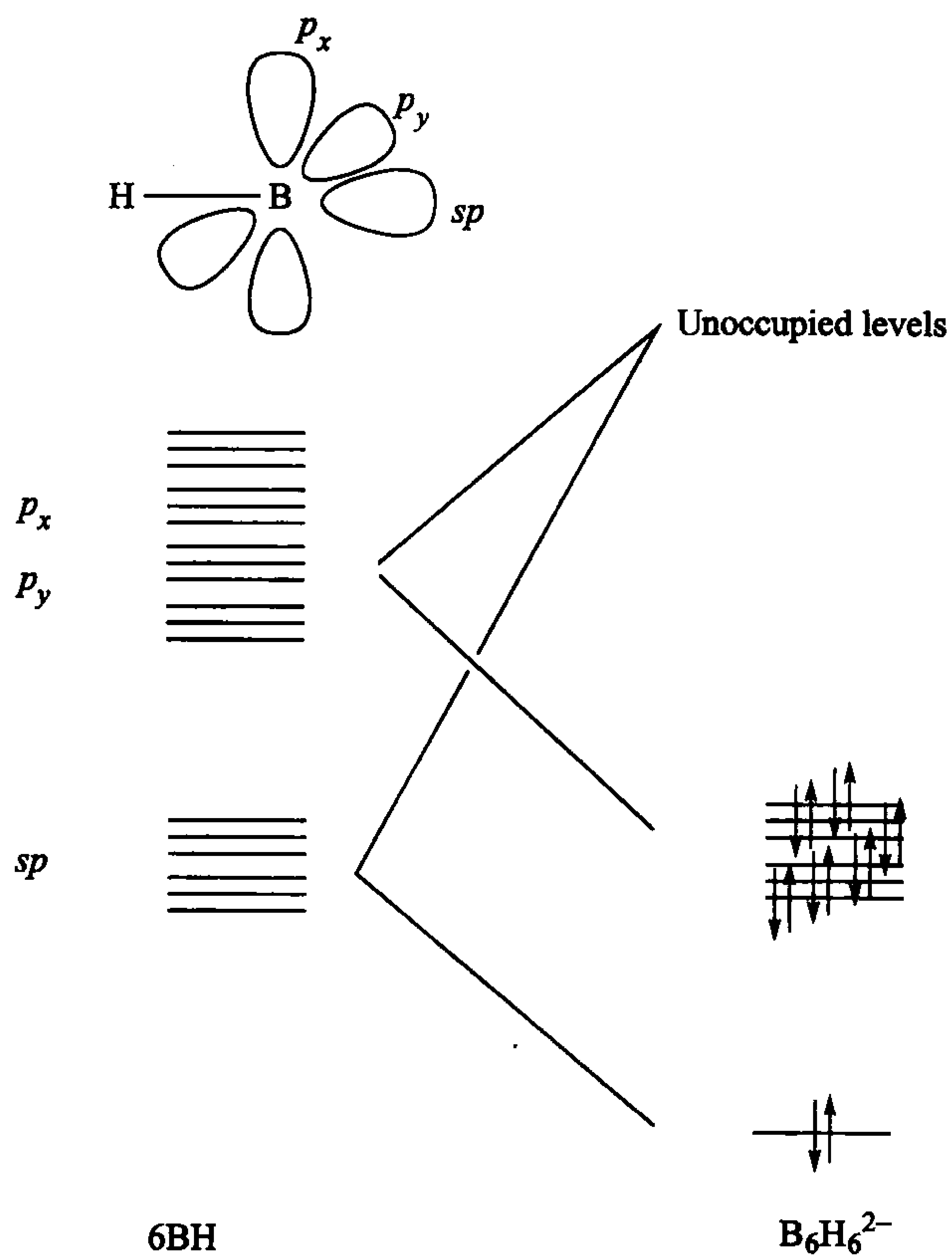
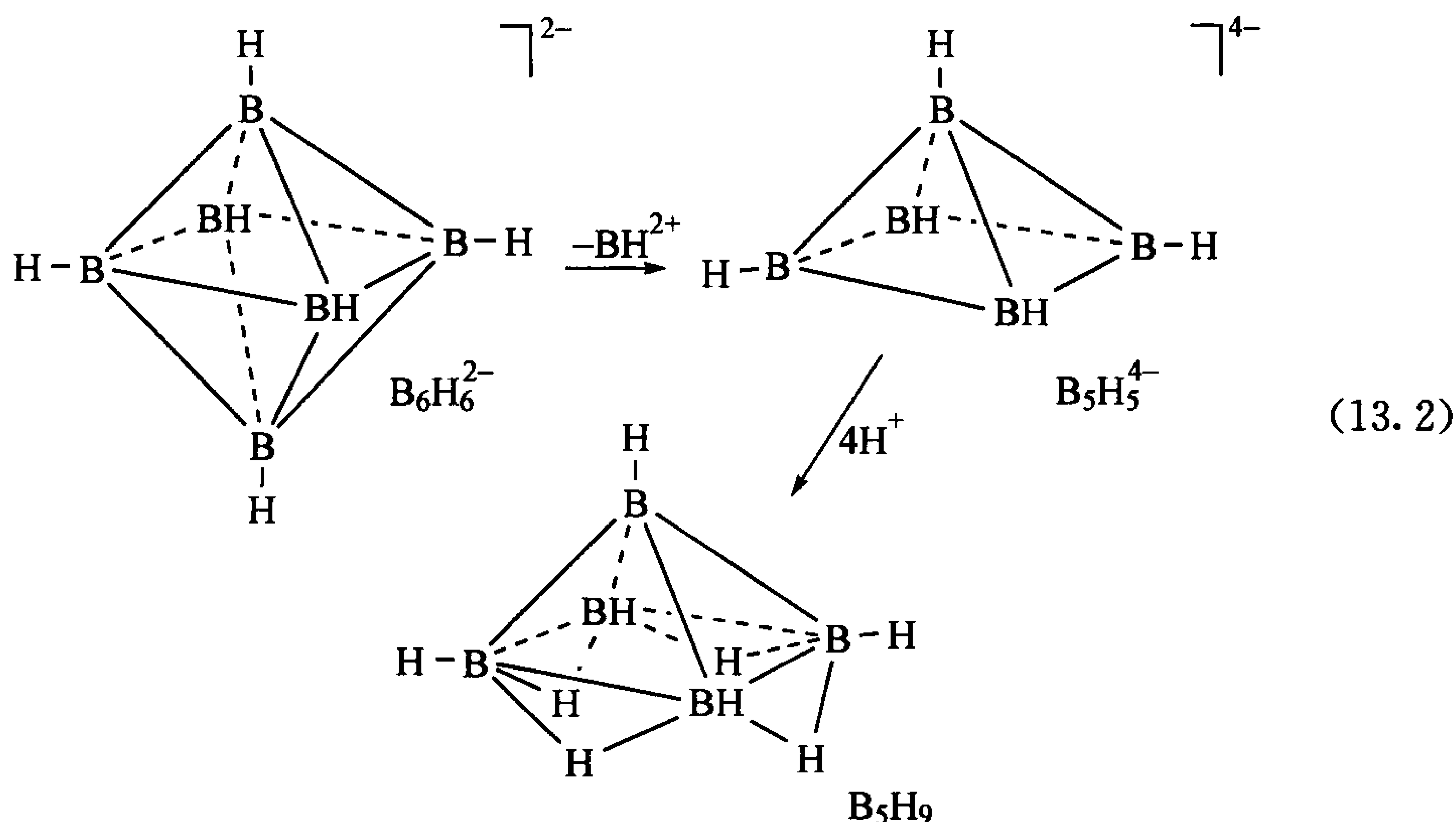



图 13.3　硼簇合物的 Wade 规则分析

采用相同的取向时(相位上),其 $sp$ 轨道对一个低能级占有轨道有贡献,其他组合则是高能级占有轨道和空轨道。电子数量为 $2n$ 的 $p$ 轨道组合起来将提供 $n$ 个充满的成键分子轨道和 $n$ 个空的反键分子轨道。图中的 $n+1$ 个轨道容纳了 $2n+2$ 个骨架电子。

由于簇合物的形状仅取决于骨架电子数,我们应该能够在不改变簇合物结构的情况下从簇合物中除去顶点基团 BH,也就是说只要留下顶点基团 BH 提供的两个骨架电子就行。这意味着为了空置出簇合物的一个顶点,我们必须去掉一个 $BH^{2+}$,而不是一个 BH 单元。如果我们去掉了 $B_6H_6^{2-}$ 中的 $BH^{2+}$ 单元,我们将得到假设的 $B_5H_5^{4-}$ 碎片。




(13.2)

因为电子数并没有改变,我们将得到完全相同的多面体结构,只是一个顶端现在是空的。为了得到已知的中性硼烷 $B_5H_9$,我们添加了四个作为零电子基团而不改变电子数的质子。请注意质子桥联多面体的各个面,其中包括已经消失的顶点面。当我们去掉 $BH^{2+}$ 基团后,感觉像是在簇合物面将电子密度给留下来了。作为拥有一个空端基的物种,$B_5H_9$ 称为巢穴。每个端基都被占据的分子称为闭合。一般来说,一个类型为 $B_xH_y^{z-}$ 的分子将有 $\frac{1}{2}(x+y+z)$ 对骨架电子对。相应的顶端数

$$\nu=\frac{1}{2}(x+y+z)-1 \tag{13.3}$$

BH 基团的顶点数是 $x$。如果韦德规则称为 $\nu$ 的顶点数也恰好等于 $x$,则每个顶点都可以被占据,将生成一个闭合结构。另外,如果 $x$ 恰好比 $\nu$ 少 1,那么有一个顶点将会空置,得到的是巢穴结构。如果 $x$ 比 $\nu$ 少 2 或 3,那么得到的结构分别

为有两个空顶点的蛛网状或有三个空顶点的敞网状结构。通常相邻的(而非不相邻的)顶点是空的。

韦德规则也适用于其他主族元素:具有 14 骨架电子的八面体 $Sn_6^{2-}$ 形成了孤立的 $[SnCr(CO)_5]_6^{2-}$ 单元,其中所有的 Sn 电子对都结合到价电子为 16 的 $\{Cr(CO)_5\}$ 碎片上。

令人惊讶的是,这个模型还可描述许多过渡金属簇合物,包括许多非 EAN 型簇合物。为了做到这一点,我们用能提供同样骨架电子数的过渡金属等价物取代 BH 基团。由于过渡金属有 9 个轨道,但在韦德结构中只需要 3 个轨道用于簇合物成键,我们首先要填充过渡金属的六个非簇合物成键的轨道,然后再看有多少剩余电子用来填充簇合物轨道。以 $Os(CO)_3$ 的碎片为例,我们必须如下分配九个轨道:①三个轨道由三个 CO 孤电子填充;②另外三个轨道再由 $d^8$ Os(0)的 8 个电子中的 6 个填充——这些电子再反馈到 CO;③剩余的两个金属电子再给其他 3 个轨道,这部分电子与簇合物成键(图 13.4)。这表明 $Os(CO)_3$贡献了与 BH 基团相同的骨电子数(2 个),因此,我们可以用 $Os(CO)_3$ 基团取代 $B_6H_6^{2-}$ 中所有的 BH 基团而不改变其结构。最终得到这个不能用 EAN 模型来解释的簇合物 $Os_6(CO)_{18}^{2-}$。

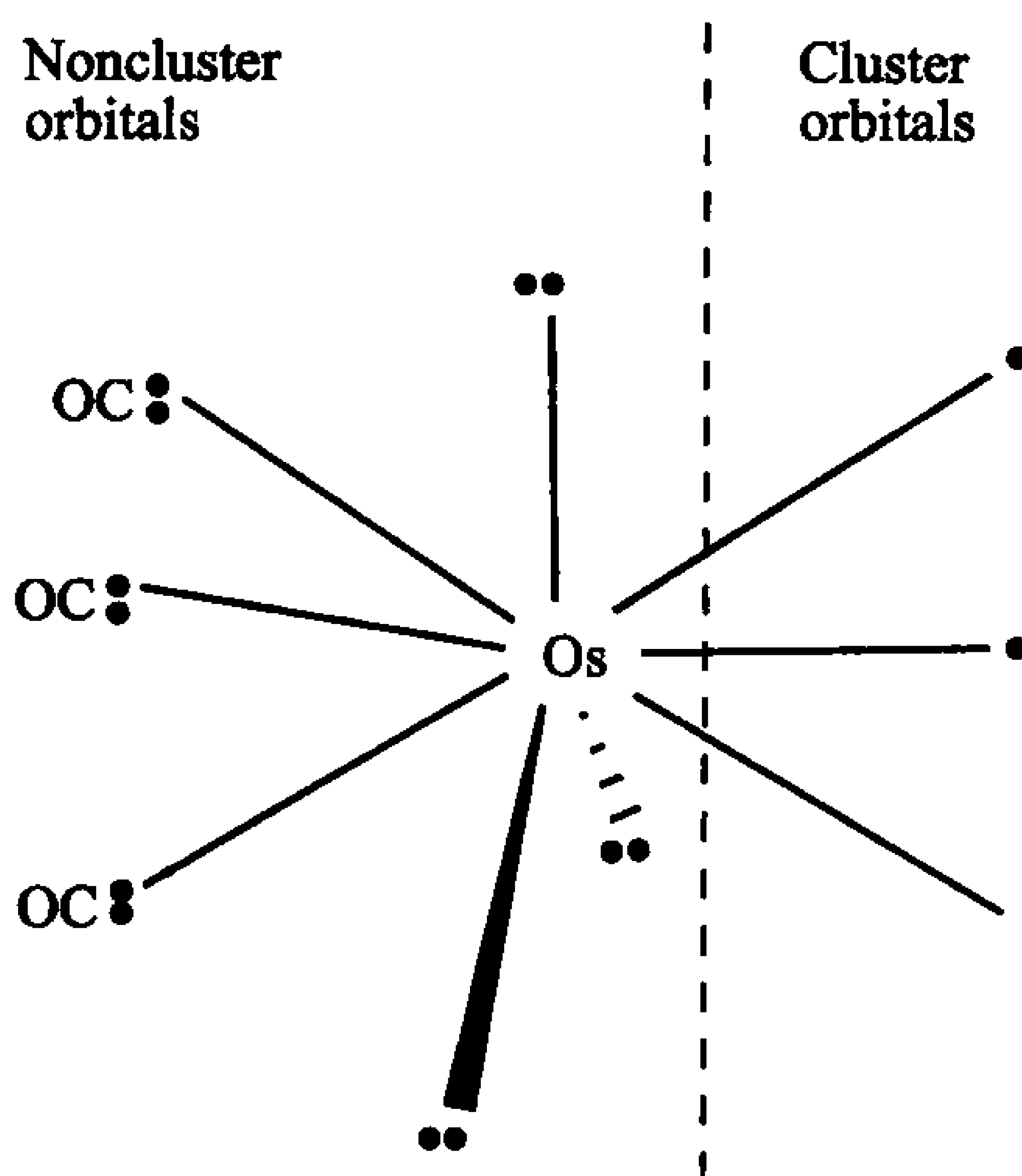
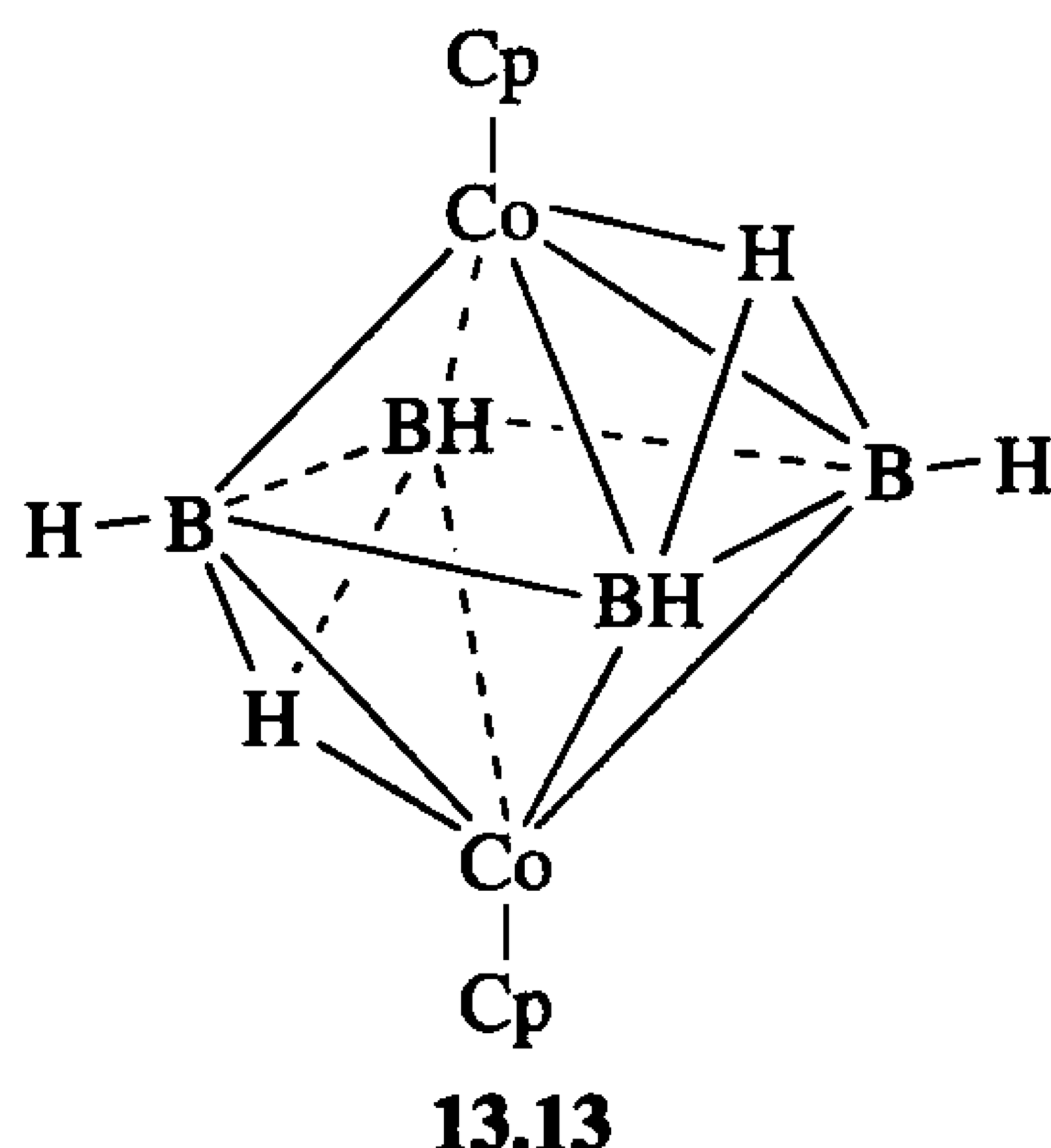



图 13.4　应用到过渡金属碎片上的韦德规则。三个 $Os(CO)_3$ 碎片中的 CO 基团的提供了 6e,并且这些电子占据了金属的九个轨道中的三个。8 个金属电子中的六个占据 $d_\pi$ 轨道和 CO 基团的主干。两个剩下的金属电子填充如右边虚线所示的三个簇合物成键轨道

还有一些金属硼烷簇合物,其多面体的一些端基是硼原子而其他顶点则是过渡金属原子[如 *closo*-$(CpCo)_2(BH)_4(\mu_3\text{-}H)_2$, **13.13**]。

对于片段 $MX_aL_b$,利用韦德规则分析可以预测它对该簇合物的电子贡献数 $F$:

$$F = N + a + 2b - 12 \tag{13.4}$$




**13.13**

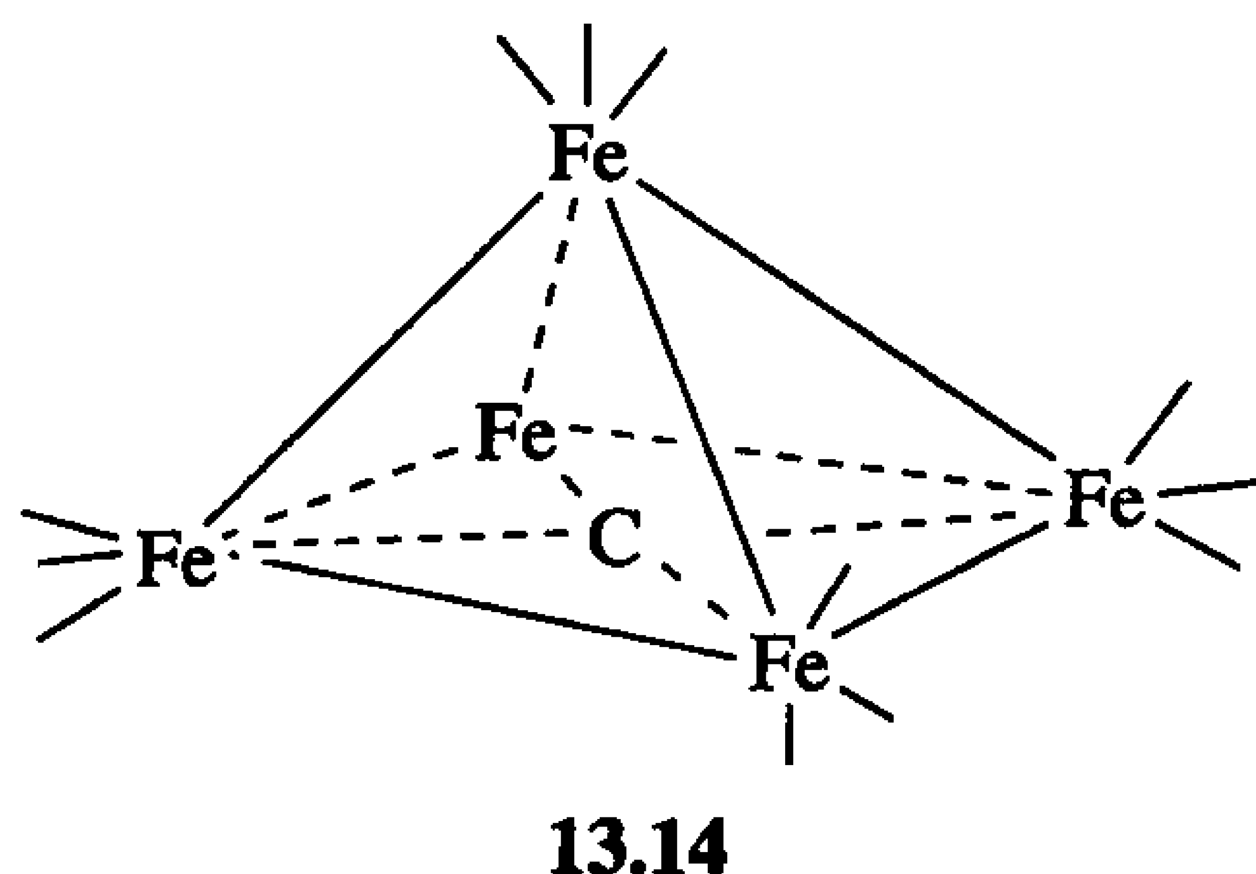
(其中 $N$=金属族序号)。要知道簇合物的总电子数 $T$,需要将簇合物所有片段的贡献相加,然后再加上包括边桥、面桥在内的桥配体($\sum B$)通过边桥、面桥或者内嵌原子(见下面的例子)向簇合物提供的任何电子,再根据整个簇合物来调整总电荷数 $z$:

$$T = \sum F + \sum B + z \tag{13.5}$$

其中,如果是桥 H,则 $B=1$;桥 CO,则 $B=2$;是 $\eta^2$-Cl,则 $B=3$,等等。簇合物中顶点数 $\nu$ 可由式(13.6)得到:

$$\nu = \frac{T}{2} - 1 \tag{13.6}$$

我们发现,如果没有足够的 BH 碎片来占据硼烷簇合物顶点时,将得到一个空顶点的巢穴结构。对过渡金属原子簇合物同样如此。例如,在 $Fe_5(CO)_{15}C$ 中,不是顶点原子的碳原子被包围在簇合物中,并把其四个价电子供给簇合物,因为它与 $Os(CO)_3$ 等电子,$Fe(CO)_3$ 碎片也贡献出两个簇合物电子,所以簇合物的电子总数是(5×2)+ 4=14,而顶点数是 $\frac{14}{2}-1=6$。这就成为如 **13.14** 所示的结构,Ru,Os 类也有类似的结构。

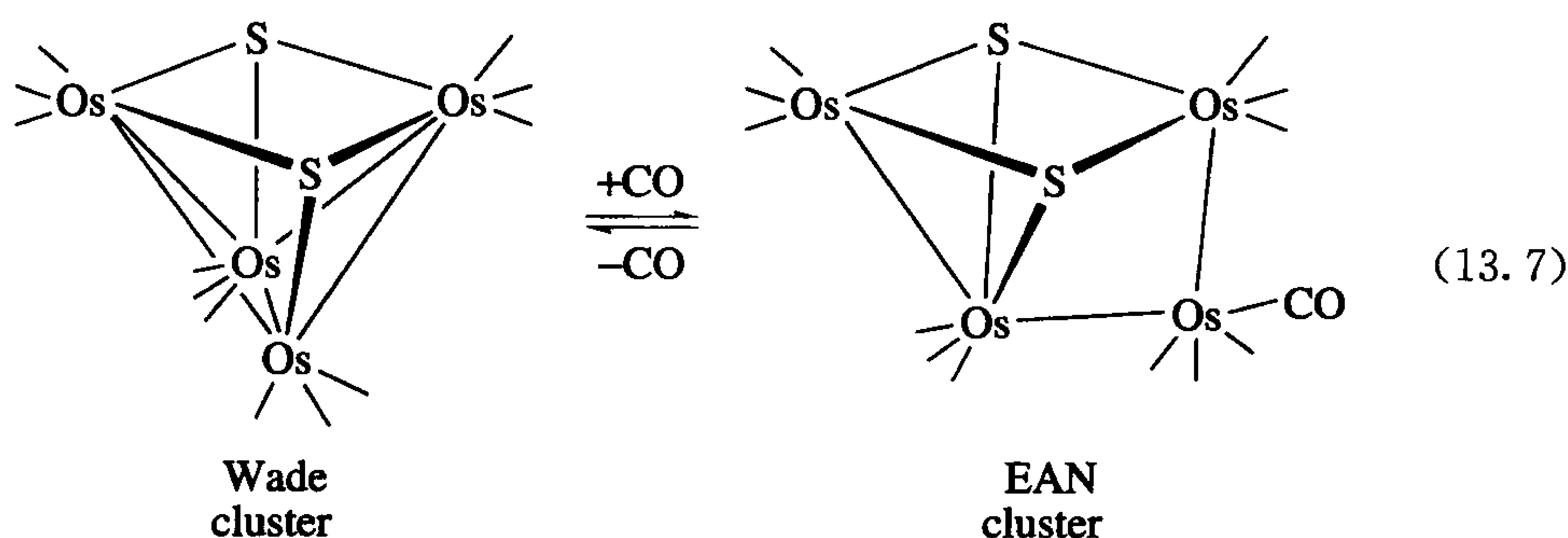



**13.14**

如果簇合物内部的原子数比顶点数多情况将如何? 如 $Os_6(CO)_{18}$,是一个电

子总数为 12 的簇合物电子构型。这意味着由韦德规则所确定的顶点数是 $\frac{12}{2}-1=5$。分子 **13.12** 的结构表明，额外的金属原子桥联到五个顶点所构成的多面体的一个面上，因此能够把它的电子供给簇合物，尽管它不能占据某一顶点。

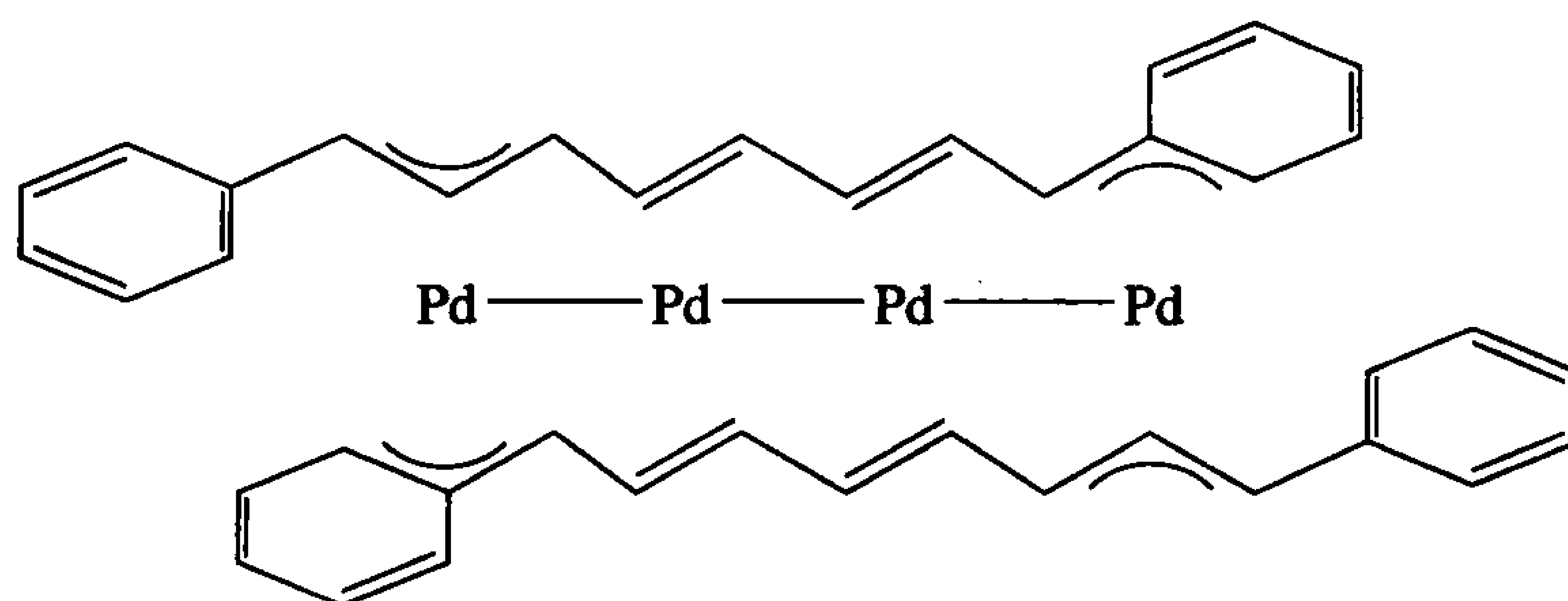
只有当涉及含 6～12 核的簇合物时，EAN 规则和韦德规则的预测才变得不同。通常看到的是韦德结构，但有时韦德规则和 EAN 规则的簇合物都是稳定的。亚当斯和杨已证明这两种结构可以通过得到或失去一个配体而方便地互相转变：




(13.7)

### 13.2.3　线形簇合物

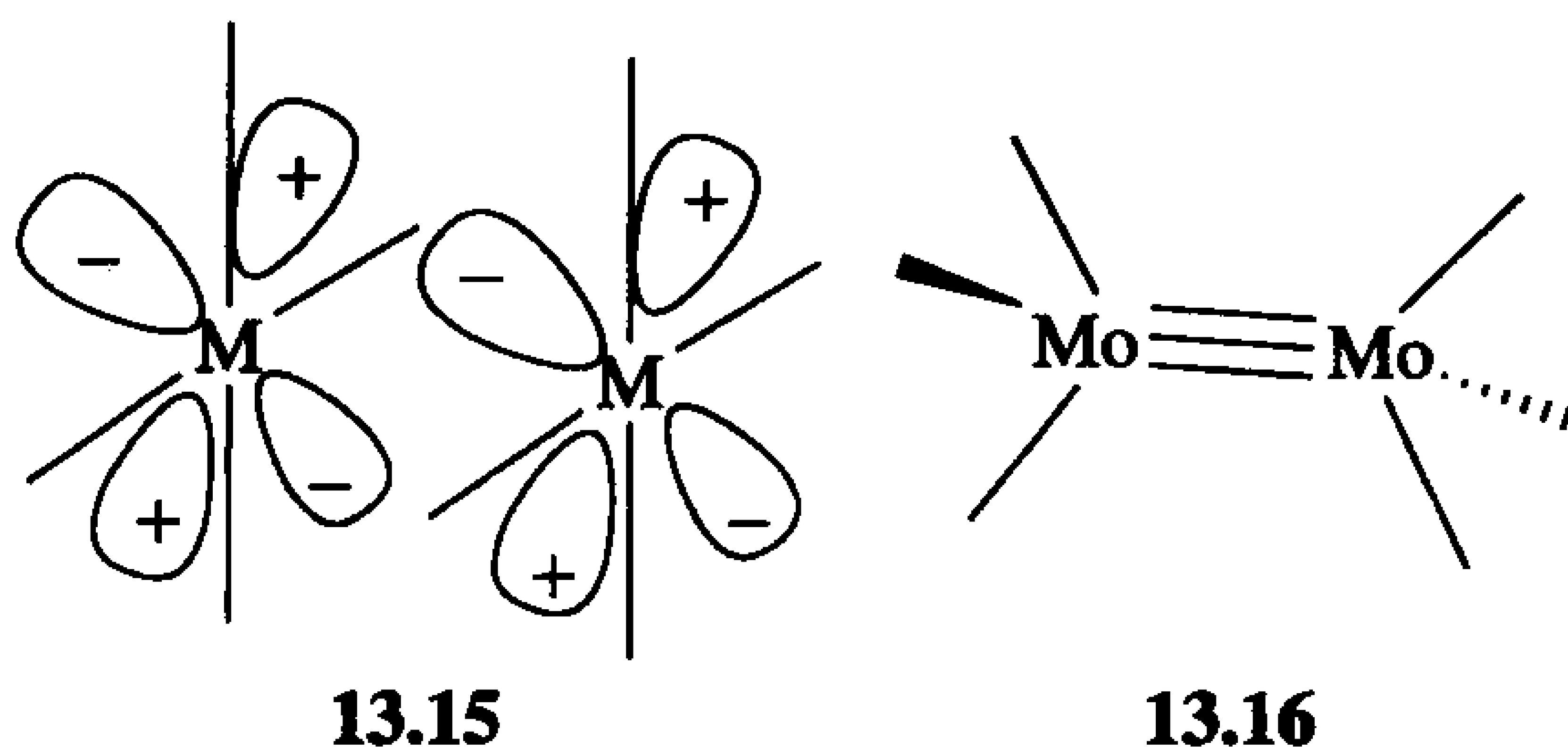
如果提供合适的配体，由金属原子链制备稳定的线形簇合物也是可能的[5]。




### 13.2.4　M—M 多重键

含 M—M 多重键化合物，如 $Cl_4Re\equiv Cl_4Re$(**13.2**)，是由 Cotton 等首先发现的[6]。它们倾向于由中过渡金属元素形成，这些元素能形成强 M≡O 多重键(11.5 节)。对于形成 $n$ 级键的$\{L_xM\}_2$ 化合物，$L_xM$ 碎片必须有一个 $d^n$ 或更高的电子构型，因为至少需要有 $n$ 个电子来形成 $n$ 个键，正如 C—H 碎片需要三个电子形成 HC≡CH。在 **13.2** 中，两个平面正方形 $d^4\,ReCl_4^-$ 碎片以极短的 Re—Re 距离在不寻常的椭球结构中面对面成键(氯原子面对面)。把 M—M 方向看成 $z$ 轴，$d_z^2$($\delta$ 键)、$d_{xz}$ 和 $d_{yz}$(形成两个 $\pi$ 键)以及由 Re 的 $d_{xy}$ 轨道形成的所谓的 $\delta$ 键一

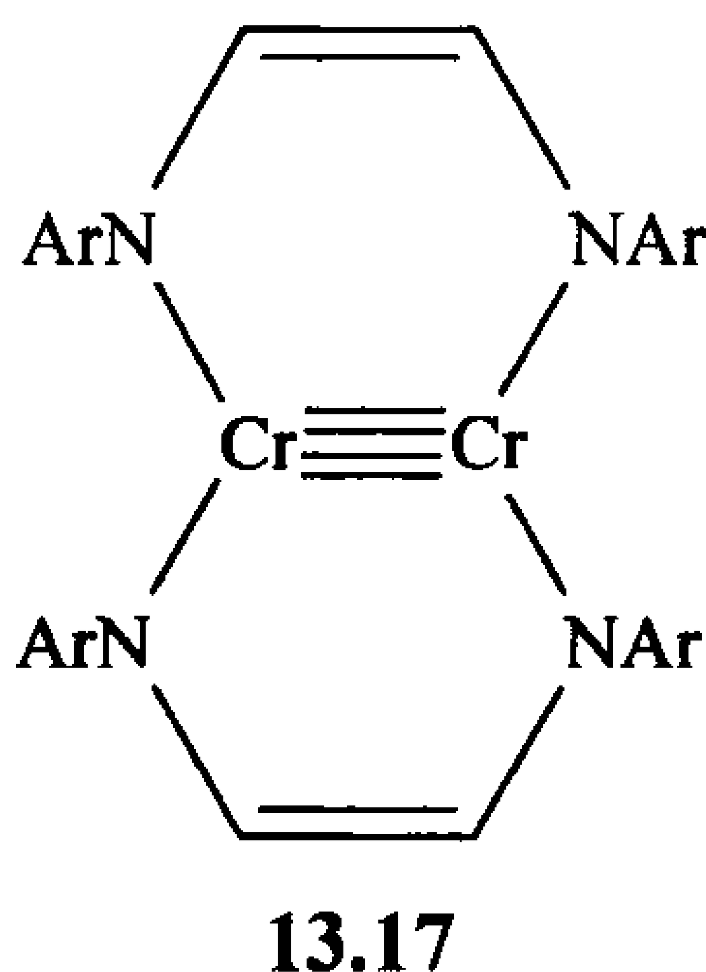
起形成四重键。如 **13.15** 所示，正是最后的那个 $\delta$ 键才构成了椭球结构，因为只有椭球结构才有可能重叠。**13.2** 的电子结构常表示为 $\sigma^2\pi^4\delta^2$，这表示每种键上有多少个电子。$(RO)_3Mo{\equiv}Mo(OR)_3$ 有一个 $\sigma^2\pi^4$ 型的三重 M—M 键，在交叉结构 **13.16** 中有效的重叠仍是可能的。



**13.15**　　**13.16**

M—M 多重键距离很短。例如，对于金属钼来说，通常 Mo 的值是 2.1 Å；Mo≡Mo 为 2.2 Å；Mo=Mo 为 2.4 Å；Mo—Mo 为 2.7 Å；金属钼为 2.78 Å。大部分体系的键强是未知的，但在 **13.2** 中，Re≡Re 是 85+5 kcal/mol，其中只有大约 6 kcal/mol 分配给 $\delta$ 键（这个 $\delta$ 键的强度相当于一个氢键的强度）。

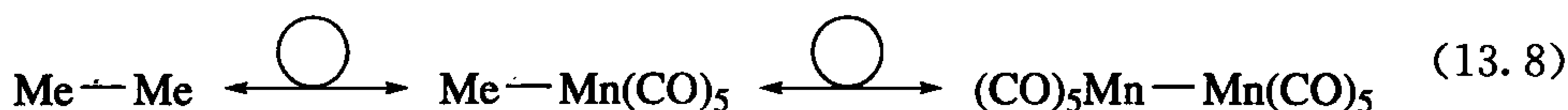
M—M 多重键的长度可根据正常短度比率（formal shortness ratio，FSR）来判断，即 M—M 距离除以相应的鲍林原子半径之和。目前，对于可分离化合物的 FSR 记录值是 0.76，由化合物 **13.17** 保持[7]。该二氮二烯配体导致氧化还原性含糊不清，因为它们可以被认为是中性的 ArN=CH—CH=NAr，也可以被认为是 1e 还原的阴离子自由基，或 2e 还原的双阴离子$[ArN—CH{=}CH—NAr]^{2-}$。如果我们选择最后一种模式，就有两个由键长为 1.803 Å 的四重键连接起来的 $d^4$ $X_2Co(II)$碎片。已知的只有在气相中，双原子 $Cr_2$ 是 $d^6$ Cr(0)的二聚体，原则上可有一个六重键，实际上其 FSR 更小，为 0.71。然而 $Cr_2$ 的解离能仅为 33 kcal/mol，所以六重键构型可能并不是最好的模型[8]。



**13.17**

## 13.3　等瓣相似

霍夫曼等瓣相似(Hoffmann's isolobal analogy)理论[9]是有机和无机结构之间常用的统一原则。大多数有机化合物骨架由熟悉的基团 $CH_3$、$CH_2$ 和 CH 组成。是什么使甲基自由基成一价的呢？显然，是它占有的 $sp^3$ 杂化轨道。我们认为这一碎片具有一个轨道和一个"空洞"，一个洞简要表示该碎片比 8e 满壳体的 $CH_3^-$ 少一个电子。对其他分子而言，一个甲基自由基也可认为是提供了一个洞和一个轨道。Hoffmann 指出，任何一个半充满的 $\sigma$ 型轨道碎片可以形成与甲基类似的结构，如 $Mn(CO)_5\cdot$就是这种自由基。我们可以想象，18e $Mn(CO)_6^+$ 解离一个 CO 后形成 $Mn(CO)_5^+$，是一个在指向失去配体方向上具有一个空轨道(2 个洞)的 16e 基团。为了得到 17e 自由基，只需加 1e 到轨道上，生成的 $Mn(CO)_5\cdot$能取代乙烷中的甲基生成 $MeMn(CO)_5$，或者两个 $Mn(CO)_5\cdot$生成 $(CO)_5Mn—Mn(CO)_5$。因为 $Mn(CO)_5\cdot$所带的电子远多于 $CH_3\cdot$，所以两个碎片并不是等电子体，但是这两个碎片和其他基团成键无论是对称性还是轨道占有情况都相同。如式 13.8 所示，双向旋转箭头代表等瓣相似。



(13.8)

我们怎么处理像 $Mn(CO)_5$ 一样具有一个空轨道(2 个洞)碎片 $Cr(CO)_5$？显然，$CH_3^+$ 是对应的有机碎片，因为它也有一个空 $\sigma$ 轨道。正如我们知道的，$Cr(CO)_5$与 CO 反应，生成 $Cr(CO)_6$。线形乙酰阳离子 $CH_3CO^+$是傅-克反应的一个重要中间体，可以被看成 $CH_3^+$ 的 CO 配合物。一般我们不这样看待这类物质，只是为了表明等瓣原则在有机和无机化学中可以给出不一样的理解方式而已。

碎片 $CH_2$ 有两个轨道和两个成键电子，换句话说，$CH_2$ 有两个轨道和两个洞。如果 $CH_2$ 的碎片与两个氢原子键合就生成甲烷，通过两个轨道的杂化得到两个 $sp^3$ 瓣。如果两个 $CH_2$ 的碎片二聚就是乙烯，那么就重新杂化这一系统形成一个 $sp^2$ 轨道和一个 $p$ 轨道，从而形成 $\sigma$ 键和 $\pi$ 键各一个。那么哪种金属碎片与 $CH_2$ 等瓣呢？实际上，$Mo(CO)_5$就是这样一个碎片。然而这看起来并不那么明显，直到人们认识到等瓣相似的关键点是洞的数目有确定的值，该值等于(18－$ML_n$ 碎片的电子数)。不同的杂化方式产生不同的轨道数。例如，我们可以将 $Mo(CO)_5$的一个空轨道和 $d_\pi$ 的一个充满轨道杂化形成一个碎片，其仍然有两个洞，但现在有两个轨道。这反过来则意味着 $CH_3^+$ 与 $CH_2$ 是等瓣的。霍夫曼将这种情况称为去质子化同系。这个类比的扩展在金属有机中比在有机碎片中更有用，因为在有机情况下，我们只能再次用 C—H 键轨道去杂化，这样就比金属有机

碎片中非键 $d_\pi$ 轨道更稳定，这种情况下更不容易配位。我们可以看到在 Fischer 卡宾 $(CO)_5Mo=CR_2$ 中 $Mo(CO)_5$ 的碎片与 $CR_2$ 等瓣。正如 $Mo(CO)_5$ 形成了一个羰基配合物 $Mo(CO)_6$；在形成 $CH_2=C=O$ 烯酮中的 $CH_2$ 也是如此。

表 13.1 显示了这种等瓣相似是如何起作用的。我们需要计算金属碎片的洞数 $n_H$（式 13.9 明确显示了 $MX_aL_b^{c+}$ 的洞数，其中 $N$ 是金属的族数）。

$$n_H = 18 - N - a - 2b + c \qquad (13.9)$$

这表明有机碎片与有关金属碎片等瓣。最直接的等瓣相似是具有相同轨道数的有机碎片。对于金属碎片，轨道数 $n_o$ 是根据一个八面体模型来计算的。如果碎片中有三个配体，八面体就有三个轨道可用。

**表 13.1 等瓣关系**[a]

| Inorganic fragment | $n_H$ | $n_o$ | Organic fragment | Complex | Isolobal with |
|---|---|---|---|---|---|
| $Mn(CO)_5$ | 1 | 1 | $CH_3$ | $Me—Mn(CO)_5$ | Me—Me |
| $Mo(CO)_5$ | 2 | 1 | $CH_3^+$ | $Me_3P—Mo(CO)_3$ | $Me_3P—Me^+$ |
| | 2 | $2^b$ | $CH_2$ | $OC=Mo(CO)_5$ | $OC=CH_2$ |
| | 2 | $3^b$ | $CH^-$ | — | — |
| $Fe(CO)_4$ | 2 | 2 | $CH_2$ | $(C_2H_4)—Fe(CO)_4$ | Cyclopropane |
| $Cp(CO)_2Mo$ | 3 | $2^b$ | $CH_2^+$ | — | — |
| | 3 | $3^b$ | CH | $Cp(CO)_2Mo\equiv CR$ | Acetylene |
| CpRh(CO) | 2 | 2 | $CH_2$ | $\{CpRh(CO)\}_2(\mu\text{-}CH_2)$ | Cyclopropane |
| $PtCl_3^-$ | $2^c$ | $1^d$ | $CH_3^+$ | $Cl^-—PtCl_3^-$ | $Cl^-—CH_3^+$ |
| | $2^c$ | $2^{b,d}$ | $CH_2$ | $(C_2H_4)—PtCl_3^-$ | Cyclopropane |

a. $n_H$ 和 $n_o$ 是洞和轨道的数目。

b. 包含一个或多个 $d_\pi$ 轨道杂化后。注意脱质子相似性：$CH_3$、$CH_2^-$ 和 $CH^{2-}$ 相互等瓣，$CH_3^+$、$CH_2$ 和 $CH^-$ 等瓣，以及 $CH_3^{2+}$、$CH_2^+$ 和 CH 等瓣。

c. 基于 16e 闭壳。

d. 基于平面四方形。

通过去质子化的类比，金属碎片通过借助于它的 $d_\pi$ 轨道有多达三个轨道可用，这在式 13.10 中表示为 $\pi$，其中 $\pi$ 可以从 0 取到 3。表 13.1 说明在处理等瓣相似时常需要借助于 $d_\pi$ 轨道体系。例如，根据式 13.9 和式 13.10（$n_H = 2, \pi = 0, n_o = 1$），在表 13.1 中 $Mo(CO)_5$ 与 $CH_3$ 等瓣。如果有一个额外满填充的 $d_\pi$ 轨道，当 $n_H = 2, \pi = 1, n_o = 2$ 时，该碎片与 $CH_2$ 等瓣。这意味着 $Me_3P—Mo(CO)_5$ 或 $Me—Mn(CO)_5$ 是在没有得到 $d_\pi$ 轨道的重要贡献下成键的，而 $OC=Mo(CO)_5$ 双键具有强的 Mo 到 CO 的 $\pi$ 反键作用，它需要一个来自 $d_\pi$ 轨道的大的贡献。去质子化相似原理是因为 $CH_2$ 可由 $CH_3^+$ 去质子得到而得名。

$$n_o = 6 - a - b + \pi \qquad (13.10)$$

由于 CH 有三个轨道和三个洞，因此最直接的类似物（$\pi=0$）是第 9 族的 $M(CO)_3$碎片，如 $Co(CO)_3$。图 13.5 所示为用 $M(CO)_3$ 来等瓣替代 CH，从而将四面体烃转换为四面体 $M_4(CO)_{12}$簇合物的过程。$Co_4(CO)_{12}$有一个桥结构，而 Rh 和 Ir 同系物都是端基结构。因为对于 Co 来说，端基结构在能量角度来看要比实际结构更不稳定，大概每摩尔钴有几个千卡的能量差别。我们不能因为未能预测 CO 桥键类型就反对等瓣相似理论或任何电子计算规则。最有名的是 Co，结构 **13.21** 通常被视为 $\mu_3$-卡拜簇合物，结构 **13.20** 通常被认为是 $Co_2(CO)_8$ 的桥炔配合物，结构 **13.19** 则被看成 $Co(CO)_3$ 的环丙烯配合物。全碳化合物 **13.18**，是不稳定的，会变回两分子乙炔，但稳定四面体 $C_4R_4$ 可以用体积非常大的 R 基团取代制得。

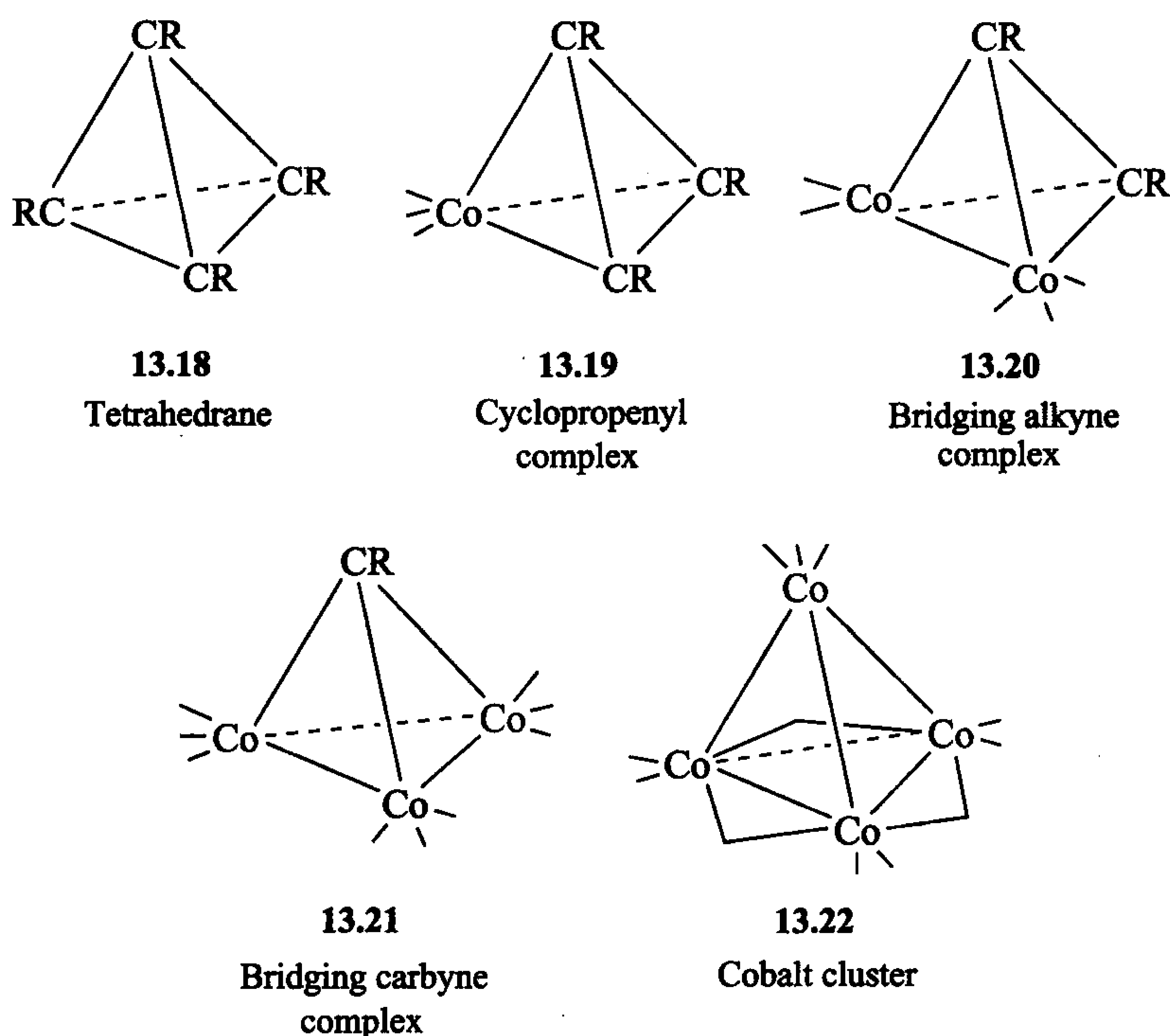
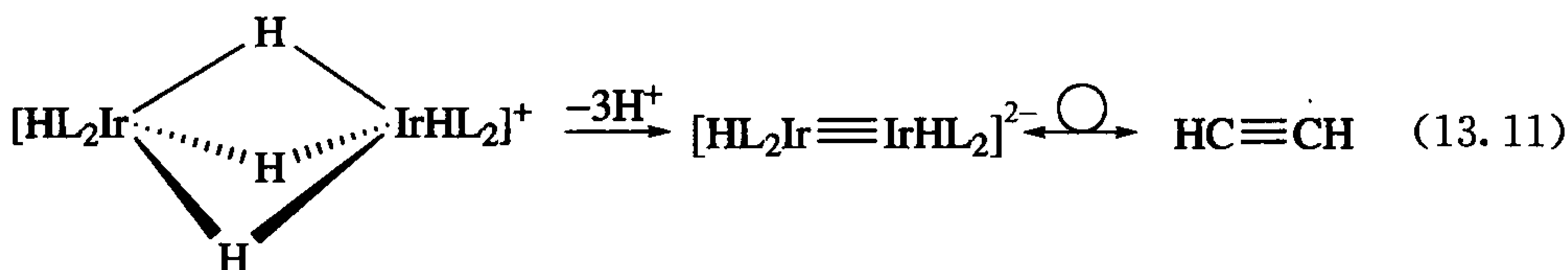


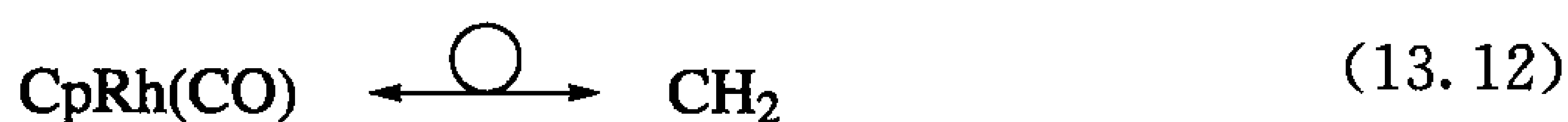

图 13.5　用 $Co(CO)_3$ 分步等瓣取代四面体结构中 CH，$Co_4(CO)_{12}$具有图示中的 CO 桥结构

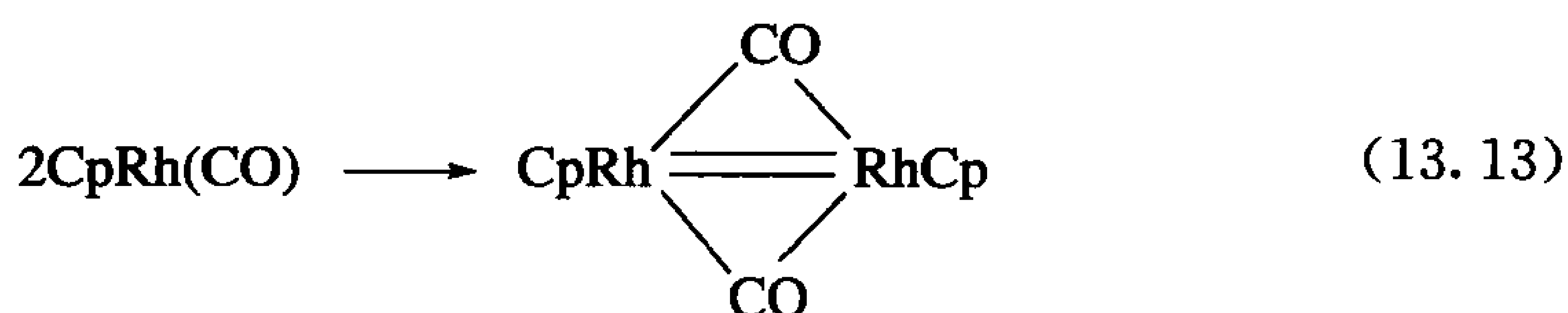
那些更适用 16e 规则的金属如 Pt(Ⅱ)也可以用等瓣理论处理，但是洞的数目 $q$ 是根据 16e 闭壳结构确定的，而不是 18e 规则，因此在式 13.9 中用 16 替换 18。这是因为第五 $d$ 轨道虽然是空的，但其能级过高而不能被利用，因此它的两个洞不能算在内。例如，我们认为 14e 的 $PtCl_3^-$ 碎片仅有两个洞，而不是四个。轨道的数量也是依据平面正方形结构计算得到的，所以式 13.10 中的 6 应为 4，且 $PtCl_3^-$ 有一个空轨道，因此与 $CH_3^+$ 等瓣。这两个物质与 $NH_3$ 形成一个配合物，如

$NH_3PtCl_3^-$ 和 $CH_3NH_3^+$。铂的另外一个非键轨道也可以看成贡献($\pi=1$)出了两个轨道和两个洞，这使 $PtCl_3^-$ 与 $CH_2$ 等瓣。这两个碎片分别与乙烯和环丙烷形成配合物[乙烯的配合物为$(C_2H_4)PtCl_3^-$]。

任何桥联氢都可以看成质子被移去。例如，在式 13.11 中双核氢与乙炔等瓣，因为 15 电子的 $IrHL_2^+$ 碎片有三个洞和三个轨道，CO 配体无论以桥联方式还是端基方式(如式 13.12)都是以同样方式做贡献，不过铑二聚体有桥键 CO(式 13.13)。




我们不能对这样一个简单模型期望太多。许多和稳定有机物等瓣的分子并没有制备出来。可能是因为还没找到正确的合成路线，也可能是另一种结构更合适。C—C 多重键比 M—M 多重键更强，因此，尽管它与乙炔等瓣，像$(CO)_3Co\equiv Co(CO)_3$这样的物质是不大可能形成的。同样，我们看到乙炔比四面体更稳定。最后，等瓣相似是结构上的类比，我们不能期望利用它来预测如反应机理这种事情。

## 13.4　纳 米 粒 子[10]

纳米粒子，在旧文献中称为胶体，是指粒子半径在 1～100 nm(10～1000 Å)的小颗粒。我们大多数讨论的是悬浮在溶液中的过渡金属纳米粒子，但它们也能出现在很多其他介质中，比如中世纪深红色或浅黄色的染色玻璃中的纳米金或纳米银。当然，纳米颗粒也可以在均相催化中意外形成，此时它们对催化剂的活性有贡献[11]。

研究纳米粒子的目标之一是增大金属粒子暴露在溶剂中的面积比例，比如以此来增加它的表面金属催化性能。一种金属粉末，如通过沉降新制得的钯金属，通常它的粒子直径大致为 $10^5$ Å，大约只有 0.05%的钯原子暴露在表面；相反，直径为 12 Å 的粒子则大约有 50%的钯原子暴露在表面(图 13.6)，它们都是潜在的催化活性中心。研究纳米粒子的另一个目标是控制材料自身的性能。随着颗粒大小

的增加，典型的大体积金属材料的性能就会增加，因此纳米粒子具有不同于大体积金属材料的物理性能，如金的纳米颗粒显示深红色。

| Full-Shell "magic number" clusters | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Number of shells | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Number of atoms in cluster | $M_{13}$ | $M_{55}$ | $M_{147}$ | $M_{309}$ | $M_{561}$ |
| Percentage surface atoms | 92% | 76% | 63% | 52% | 45% |

图 13.6　具有 1～5 层原子封闭的理想纳米颗粒，其中还有这些纳米粒子所含有的原子总数（图片经许可复制自参考文献[15]）

在纳米粒子大小、形状和表面特性控制方面目前取得了一些重要进展，这些工作通常是从无机盐或有机金属前体出发的。颗粒的增长是通过一个新颗粒先引发，然后再增长的。如果引发比增长更快，则得到的颗粒小而数量多；如果引发比增长慢，则得到的颗粒大而数量少。添加剂如聚乙烯醇{$(CH_2—CH_2OH)_n$}可以键合到粒子的表面，减缓增长并抑制颗粒团聚。这些粒子与金属颗粒一样是紧密堆积结构，具有独特的纳米晶体结构性质。如果添加剂选择性键合在正在生长的纳米颗粒的特定面，那么颗粒的生长会在结合面选择性被抑制，结果是该纳米颗粒的形状也会受到影响。

磁性纳米粒子，典型的如铁或钴，悬浮在碳氢化合物中能够作为磁流体。它们在硬盘中被用于液体密封，且通过周围的磁场来固定。这种 Co 的纳米颗粒可从 $Co_2(CO)_8$和 $AlR_3$ 的反应中制得。

Chaudret[12]的研究表明，金属有机的前体 $Fe[N(SiMe_3)_2]_2$可以在 $n$-$C_{16}H_{33}NH_2$ 存在下被氢气还原为铁的纳米颗粒，其形状及大小与边长为 7 Å 的立方体很相似。它们甚至“结晶”成立方形的超晶格。

Moiseev 课题组[13]利用联吡啶保护由 $H_2$ 和 $Pt(OAc)_2$ 制得的钯胶体，合成了一个巨型簇合物。这个簇合物具有异二十面体的紧密堆积结构，它的化学式可能是$[Pd_{561}(phen)_{60}](OAc)_{180}$。电子显微镜分析(图 13.7)表明，这种尺寸为 25 Å 的粒子分布很窄；X 射线吸收光谱表明，钯与钯间的距离非常接近于金属钯间的距离，但其结构可能是二十面堆积体。这种颗粒对乙烯、丙烯和甲苯通过氧气或过氧化物氧化制备乙烯乙酸酯、烯丙基乙酸酯以及苄基乙酸酯的反应具有催化活性。

不是所有本节所述的纳米粒子都有精确的化学计量式。所引用的金属粒子数目通常是由理想的化学式而来，如图 13.6 所示，六边形紧密堆积结构具有一到五

层原子。

金纳米粒子被 $PhC_2H_4SH$ 稳定后能使它们达到可分离的尺度，如 $Au_{38}(SR)_{24}$[14a]。当两种不同的金属被还原时，合金或“洋葱”型结构就会形成。在后一种情况下，一个金属胶体作为第二个金属生长的晶种：铂封装金就是一个例子，$Au_{19}$（**13.24**）和 $Au_{20}$（**13.23**）团簇气相结构通过它们实验所得的红外光谱和 DFT 预测计算所得的红外光谱数据进行比较而得到表征[14b]。例如，对 CO 氧化的催化活性，虽然大颗粒 Au 是惰性的，金纳米小颗粒已经表现出活性，这可能与具有更高活性的低配位的“角落”金原子有关。

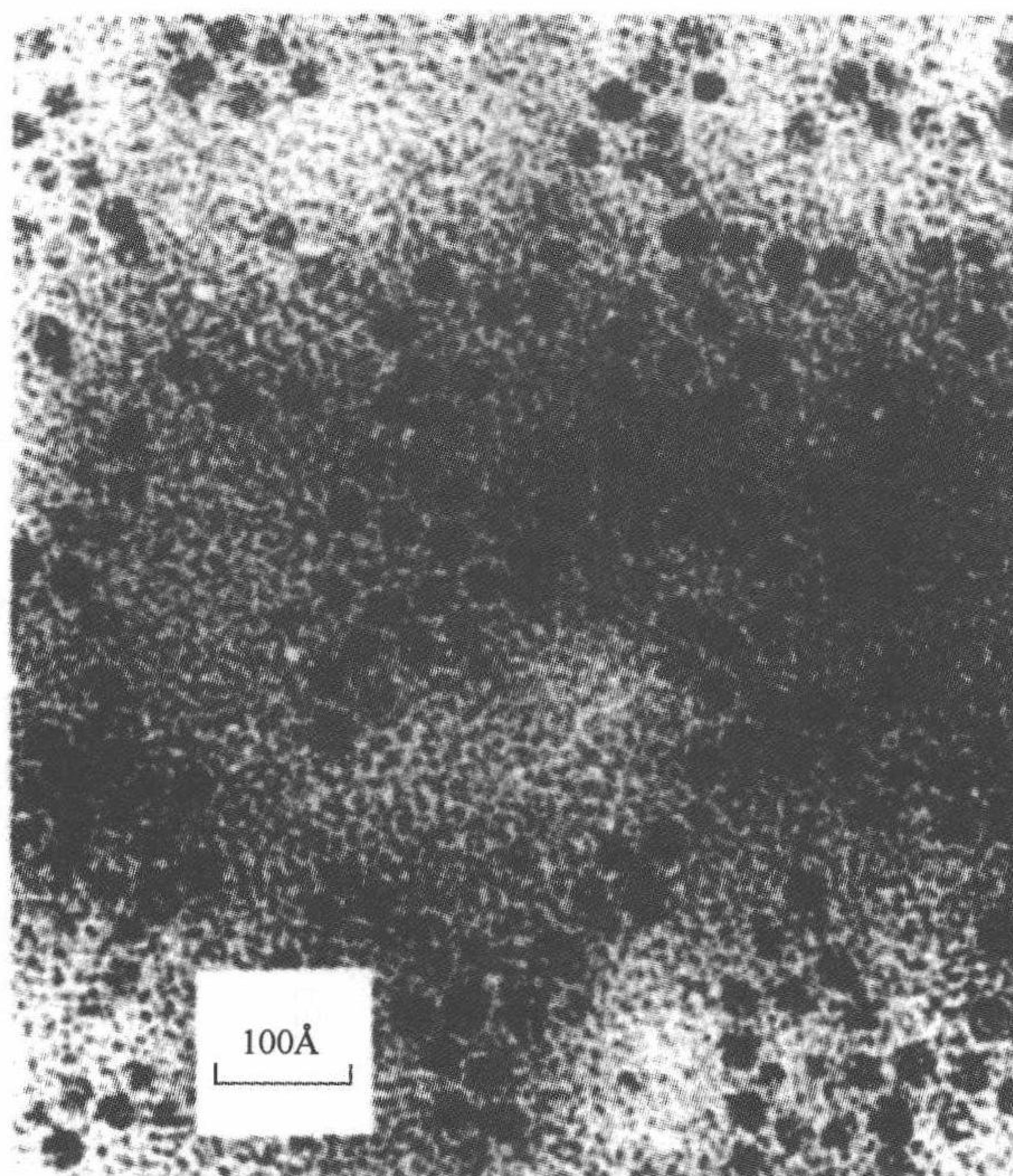
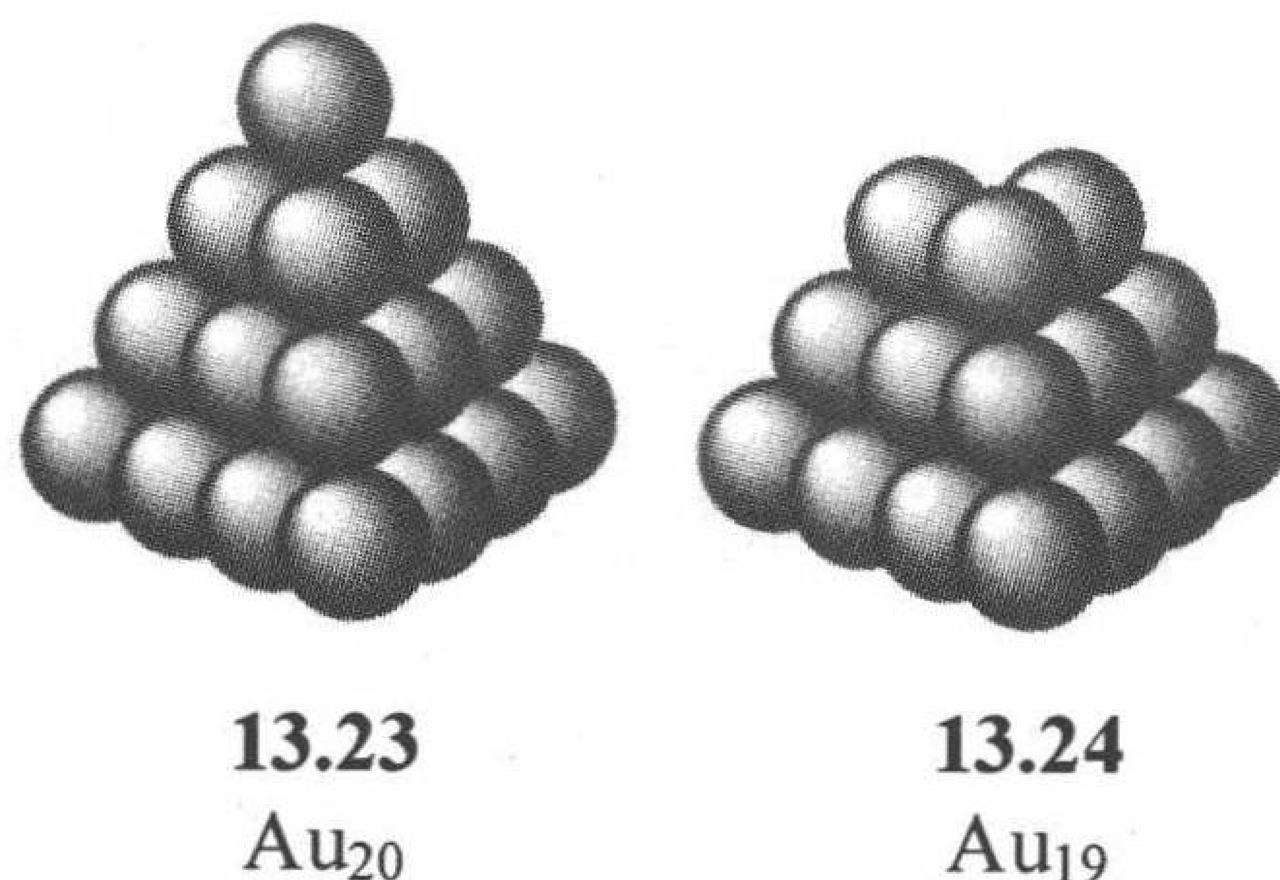



图 13.7　碳骨架支撑的 Moiseev 巨型钯簇合物的电子显微镜图（图片复制获得 Royal Society of Chemistry© 1985 版权许可）



**13.23**
$Au_{20}$

**13.24**
$Au_{19}$

金属配合物在普通溶液中有时可以分解为具有催化活性的胶体，这种情况可能是因为金属表面的催化活性不属于均相催化。

巨型簇合物能够以纯的化合物形式得到（图 13.8）。最大的簇合物能够获得晶体并进行 X 射线衍射实验，现在可定义的核在 $M_{100}$ 之内，如紧密堆积体 $Pd_{69}(CO)_{36}(PEt_3)_{18}$ 和 $Pd_{145}(CO)_x(PEt_3)_{30}$。有趣的是 $Ni_{34}Se_{22}(PPh_3)_{10}$ 的核是硒镍合金粒子，而不是金属镍（图 13.9）[15]。

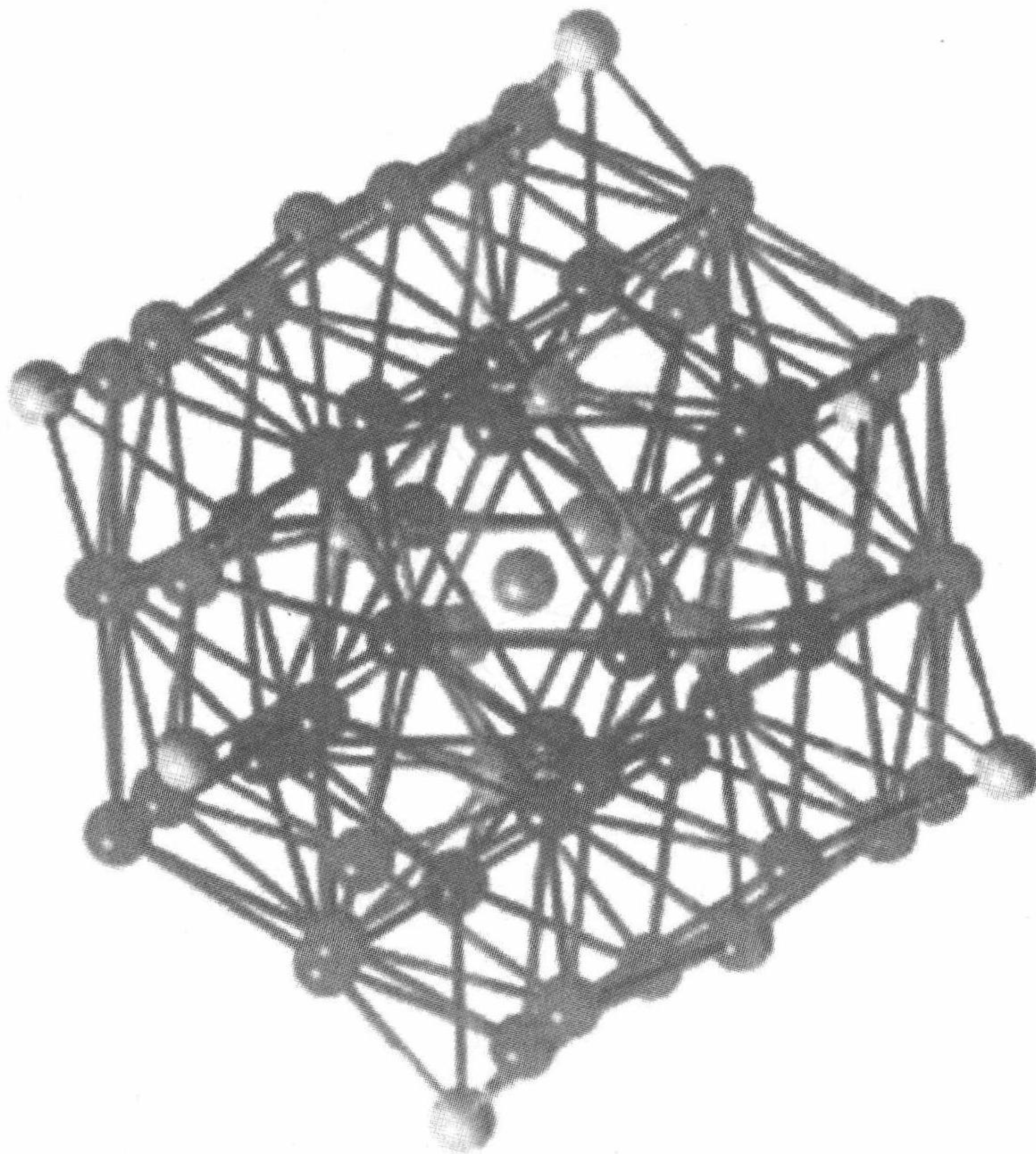


图 13.8　簇合物[$Pd_{69}(CO)_{36}(Pet_3)_{18}$]金属核的 X 射线单晶衍射图
（图片复制自参考文献[15]，并获得 Wiley-VCH 版权许可）

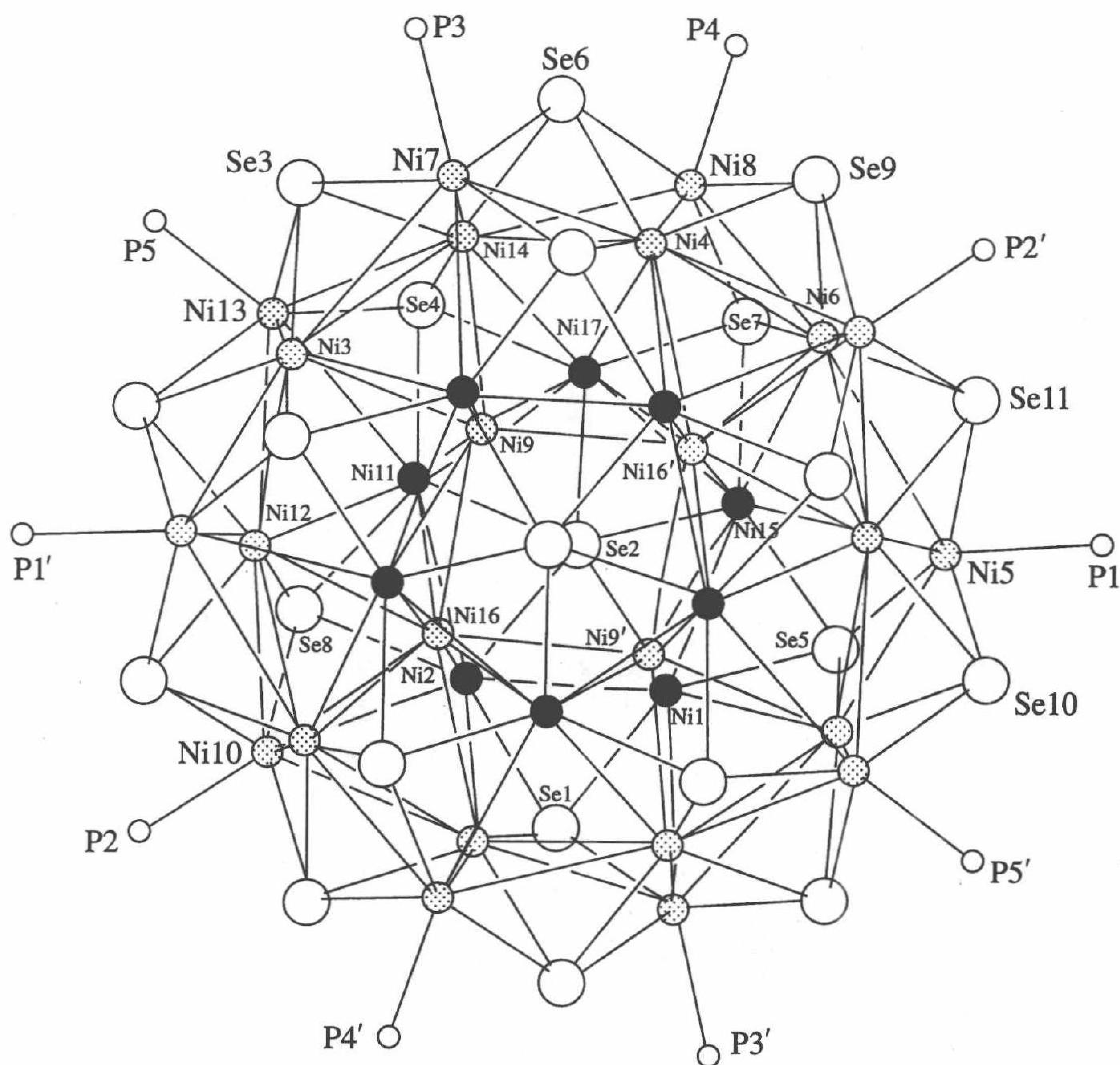



图 13.9　簇合物 $Ni_{34}Se_{22}(PPh_3)_{10}$ 的分子结构(图片经许可复制自参考文献[15])

## 13.5　巨型分子

由简单单元自组装形成复杂结构是生物化学的一个重要特征。例如,通过一条 RNA 或 DNA 来多次复制一个或多个蛋白质可以形成杆状或球状病毒。类似的原理被 Stang 用来合成具有特定形状和组成的巨型分子[16]。这些分子大到能够用透射电子显微镜(TEM)观察到。

例如,图 13.10 所示为通过 30 个二铂联苯单元(杆)和 20 分子三吡啶(顶点)反应合成一个直径为 76 Å 的十二面体。图 13.11 所示为一个巨型分子的空间填充模型。类似地,利用能接受客体分子的空洞可以形成三维网络[17]。

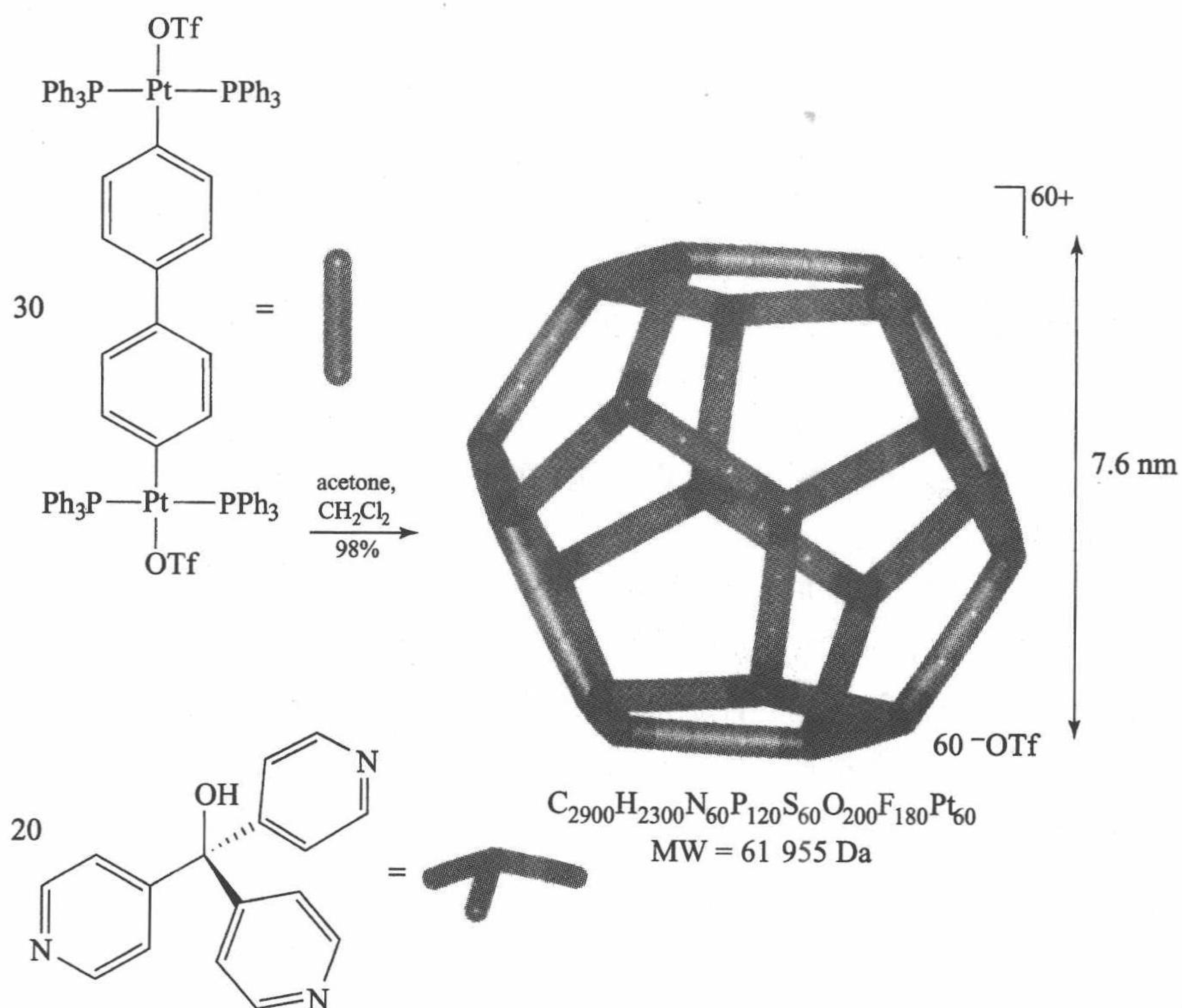



图 13.10　一个巨型二十面体金属有机分子的自组装

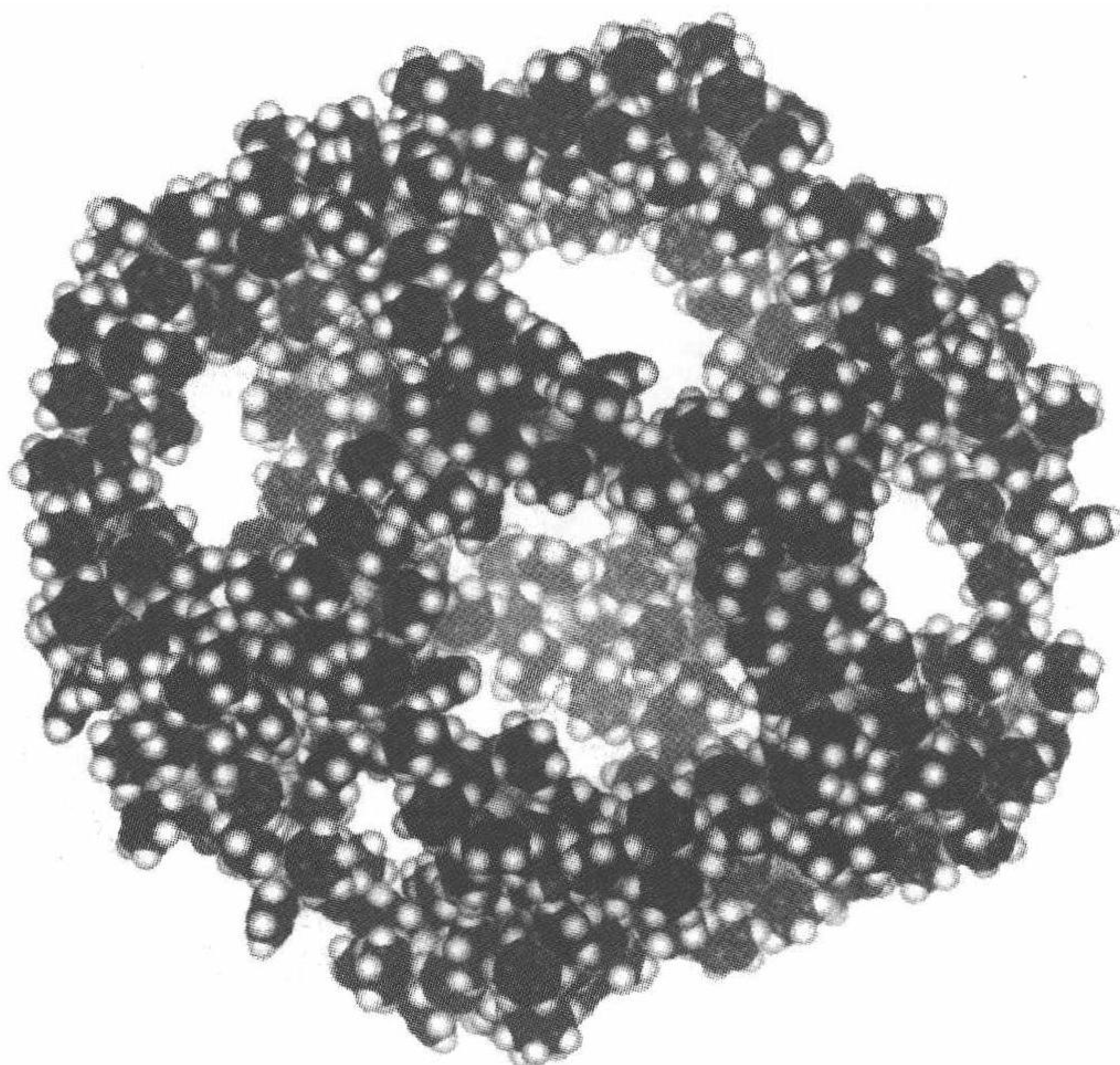
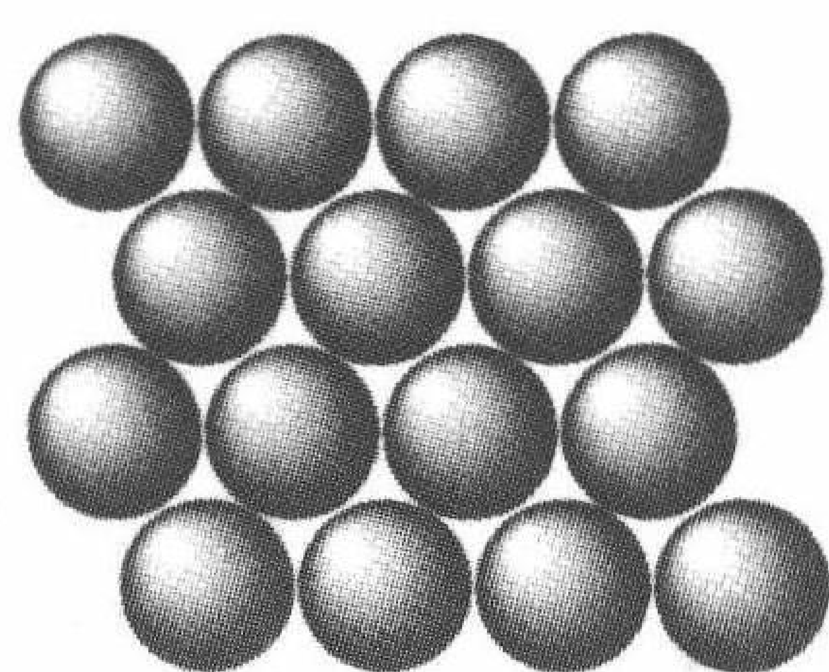


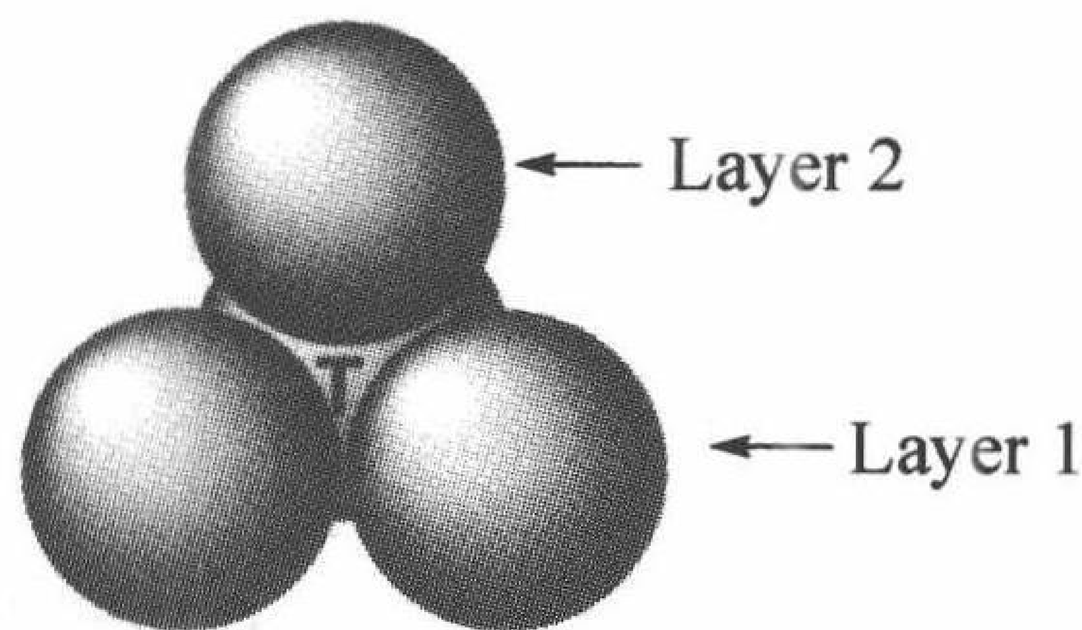
图 13.11　图 13.10 中巨型分子的空间填充模型(图片由 Stang 教授友情提供)

## 13.6　有机金属材料

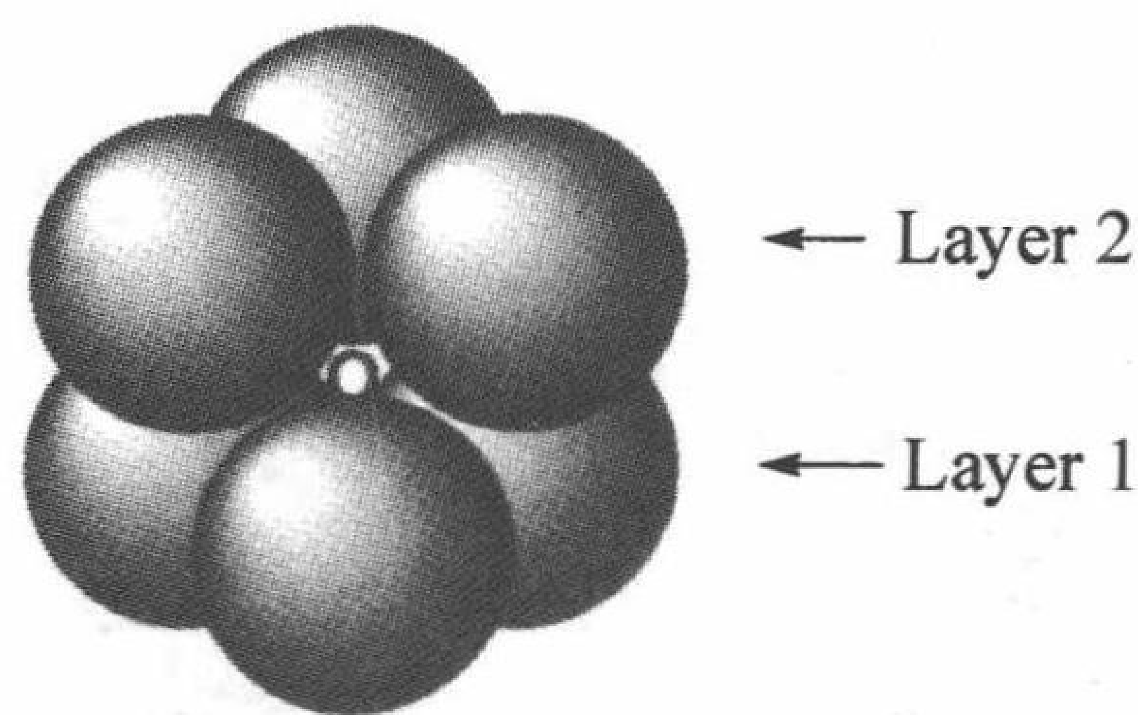
像金属氢化物和碳化物等金属有机材料开始越来越吸引人们的注意。很多金属元素是紧密堆积的，如**13.25**，每个金属原子有 12 个相邻原子，6 个在同一平面上，上下层各 3 个。这就在原子间产生了结点，称为空隙。如果其他原子足够小就可以填充到空隙中。在每一层原子里面，有一系列三配位的三角形空洞，但这些洞都太小，大多数原子无法进入。在层与层之间有较大的四配位的四面体孔（在**13.26**中的 T）和更大的 6 配位的八面体洞（在**13.27**中的 O），它们适合较大的原子进入。简单的几何预测孔的大小由金属原子的大小决定。对于一个半径为 $r_M$ 的金属，四面体空洞的半径是 $0.414r_M$，八面体洞的半径是 $0.732r_M$。一些金属能够吸附 $H_2$ 分子形成金属空隙氢化物，此处氢气离解成氢原子，这些氢原子通常位于四面体空洞里。例如，$LaNi_5$ 合金的可同时轻易地吸附或释放氢气。作为电池中电极材料，它可以可逆地储存氢气。随着人们对氢能源存储越来越多的兴趣，一些氢化物如 $MgH_2$ 被认为是储能材料[18]。



13.25




13.26




13.27

$SrMg_2FeH_8$ 是由 SrMg 合金和铁粉在 500℃，$H_2$ 存在下形成的，它含有一个被认为是 18e 的 $d^6$ Fe(II)多氢的阴离子$[FeH_6]^{4-}$单元。在这种不溶性材料发现后，可溶于四氢呋喃的六氢阴离子盐也制备出来了，如$[MgBr(THF)_2]_4[FeH_6]$。现在已经有很多类似的符合 16 电子规则的金属氢化物材料（如$[Li_3(RhH_4)]$）或符合 18 电子规则的阴离子（如$[Mg_3(H)(MnH_6)]$或$[Mg_2(NiH_4)]$）[19]。

碳化物($C^{4-}$)比氢化物大——负电荷的增加使其离子半径明显增大——它通常只适合八面体孔。间质碳化物具有非常高的熔点，而且非常坚硬，碳化钨(WC)拥有 2870℃的熔点，几乎和钻石一样硬。HfC 的熔点达到令人惊讶的 3890℃。还有一些其他有用的性质：NbC 在温度低于 10 K 时是超导体；一些碳化物包括 WC 具有催化活性，例如可以催化 $CH_4/O_2$ 转换成 $CO/H_2$ 的反应[20]。

- 簇合物结构遵循 EAN 规则或 Wade 规则(见 13.1 节)。
- 等瓣相似(见 13.2 节)勾画了有机结构和无机结构之间的相似性。
- 纳米粒子(见 13.3 节)和材料(见 13.5 节)为金属有机化学提供了新研究方向。

## 参考文献


[1] P. J. Dyson, *Coord. Chem. Rev.* **248**, 2443, 2004.

[2] A. Krapp, M. Lein, and G.. Fenking, *Theor. Chem. Acc.* **120**, 313, 2008.

[3] A. K. Hughes and K. Wade, *Coord. Chem. Rev.* **197**, 191, 2000.

[4] K. Wade, *Adv. Inorg. Organometal. Chem.* **18**, 1, 1976.

[5] Y. Tatsumi, T. Murahashi, M. Okada, S. Ogoshi, and H. Kurosawa, *Chem. Commun.* 2008, 477 and referances therein.

[6] F. A. Cotton, C. Lin, and C. A. Murillo, *Acc. Chem. Res.* **34**, 177, 2001.

[7] K. A. Kreisel, G. P. A. Yap, O. Dimitrenko, C. R. Landis, and K. H. Theopold, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 14162, 2007.

[8] E. J. Thomas, J. S. Murry, C. J. O'Connor, and P. Politzer, *Theochem.* **487**, 177, 1999.

[9] L. C. Song and D. S. Guo, *Pure Appl. Chem.* **73**, 305, 2001; E. M. Brzostowska, R. Hoffmann, and C. A. Parish, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 4401, 2007.

[10] G. Schmid, Ed., *Nanoparticles: From Theory to Application*, Wiley-VCH, Weinheim, 2004.

[11] F. Wen, H. Bonnenmann, J. Y. Jiang, D. M. Lu, Y. H. Wang, and Z. L. Jin, *Appl. Organomet. Chem.* **19**. 81. 2005.

[12] F. Dumestre, B. Chaudret, C. Amiens, P. Renaud, and P. Fejes, *Science* **303**, 821, 2004.

[13] (a) M. N. Vargaftik, V. P. Zagorodnikov, I. P. Stolyarov, I. I. Moiseev, V. A. Likholobov, D. I. Kochubey, A. L. Chuvilin, V. I. Zaikovsky, K. I. Zamaraev, and G. I. Timofeeva, *Chem. Commun.* **1985**, 937; (b) I. I. Moiseev and M. N. Vargaftik, *Russ. J. Gen. Chem.* **72**, 512, 2002.

[14] (a) R. L. Donkers, D. Lee, and R. W. Murray, *Langmuir* **20**, 1945, 2004; (b) P. Gruene, D. M. Rayner, B. Redlich, A. F. G.. van der Meer, J. T. Lyon, G. Meijer, and A. Fielicke, *Science* **321**, 674, 2008.

[15] N. T. Tran and L. F. Dahl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **42**, 3533, 2003.

[16] S. R. Seidel and P. J. Stang, *Acc. Chem. Res.* **35**, 972, 2002.

[17] N. W. Ockwig, O. Delgado-Friedeichs, M. O'Keeffe, and O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.* **38**, 176, 2005.

[18] L. Schlapbach and A. Zuttel, *Nature* **414**, 353, 2001.

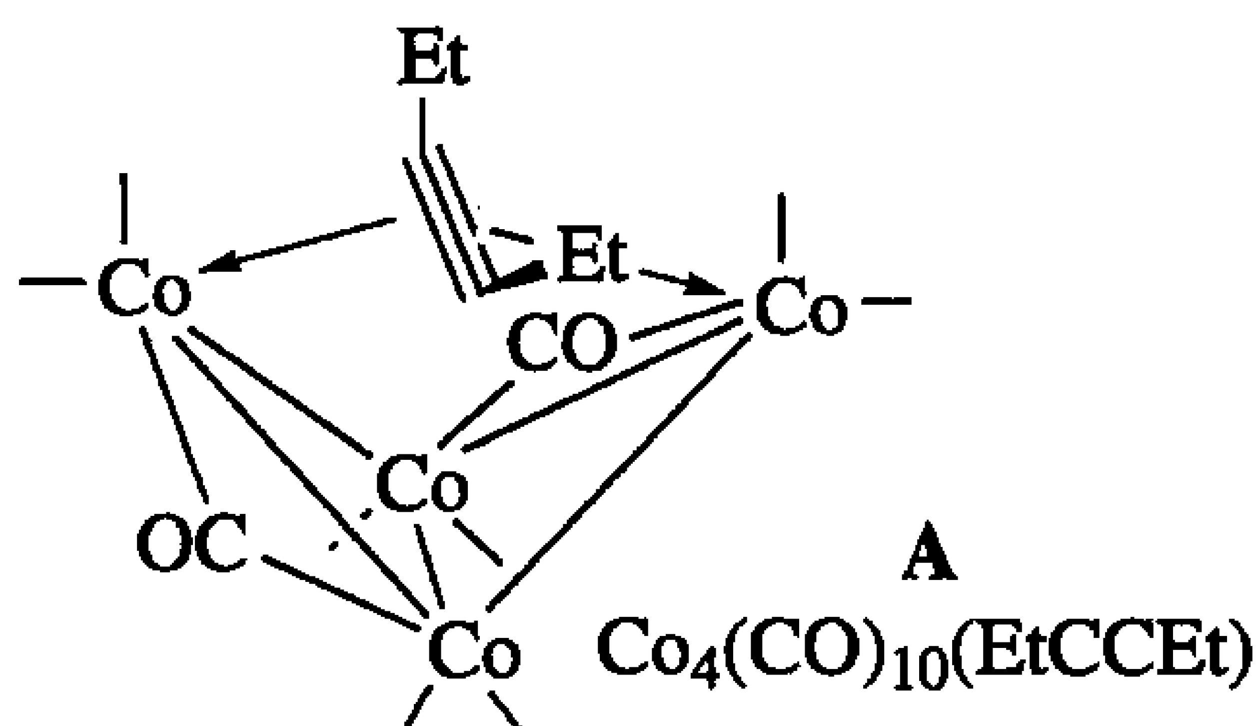
[19] P. B. King, *Coord. Chem. Rev.* **200-202**, 813. 2000.

[20] J. B. Claridge, A. P. E. York, A. J. Brungs, C. Marquez-Alvarez, J. Sloan, S. C. Tsang, and M. L. H.

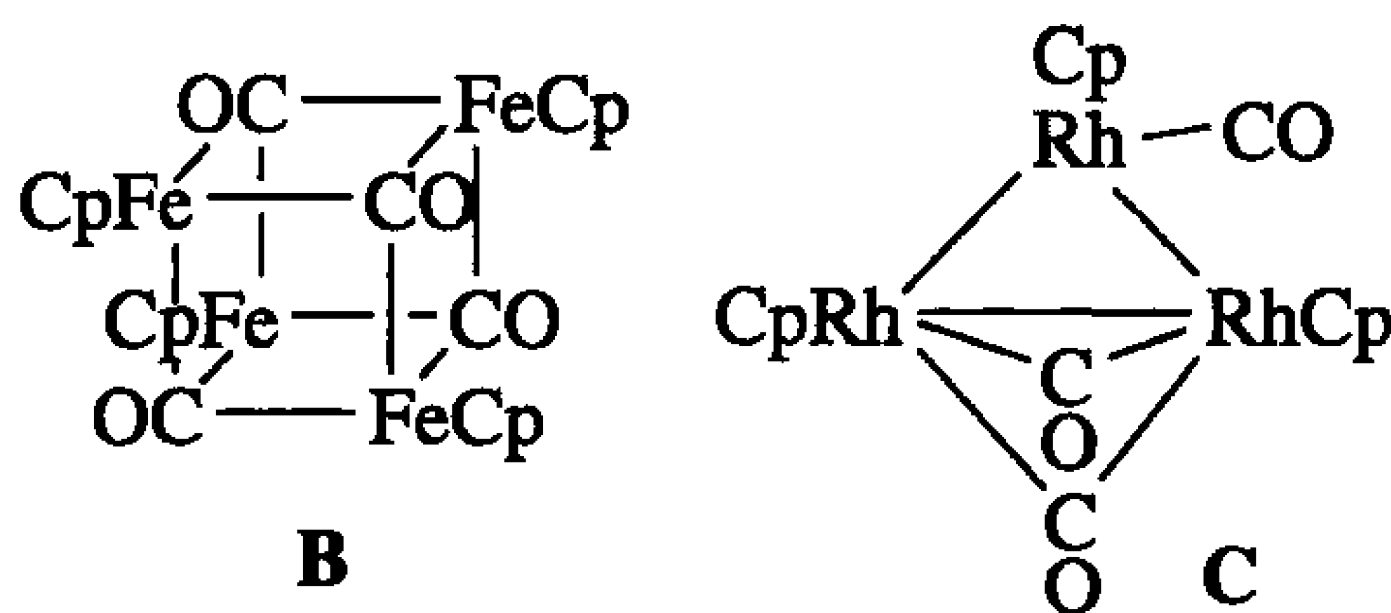
Green, *J. Catal.* **180**, 85, 1998.

## 练　习　题

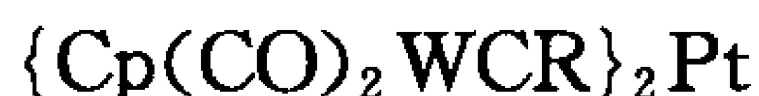
1. 假设存在环丙烯酮，请给出两个和它属于等瓣相似的簇合物，并给出合成路线？
2. 写出下列簇合物的电子数(图 13.1)：$Cp_3Co_3(\mu_3\text{-CS})(\mu_3\text{-S})$，$Fe_3(CO)_9(\mu_3\text{-S})_2$，$Fe_3(CO)_{10}(\mu_3\text{-S})_2$。在确定如何计算硫原子的电子数时可考虑以下事实：从它们和 $Me_3O^+$ 发生甲基化时所体现出来的化学反应性来看，这些化合物似乎有一对电子未参与簇合物成键。
3. 对于问题 2 中所列举的物种，每种物质分别有多少个 M—M 键，并画出这些物质的结构。
4. $Co_4(Co)_{10}(EtE{\equiv}CEt)$具有如下所示结构 **A**。请问该簇合物的价电子数是多少？如何用韦德规则来描述该结构？




5. 如何用等瓣相似理论来看待下列结构 **B** 和 **C**？

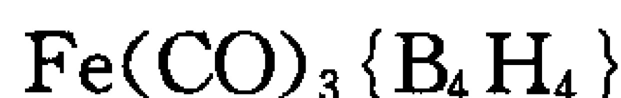



6. 请推测化合物 $Fe_4CO_{13}^{2-}$、$Ni_5CO_{12}^{2-}$ 和 $Cr_2(CO)_{10}(Ph_2PCH_2PPh_2)$的结构式？
7. Pt(0)与 $RC{\equiv}CR$ 能形成 $Pt(C_2R_2)_n$，如果它和结构 D 具有等瓣关系，请问 $n$ 是多少？为什么结构 D 中两个 W—C 键相互正交？




**D**

8. 推测 E 的结构如何，尽可能将其画成不对称的。它和什么样的有机铁是等瓣的？

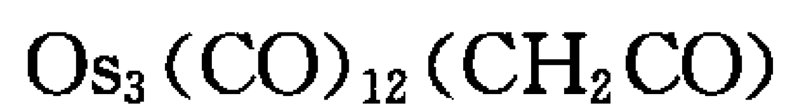



**E**

9. 为什么硼和过渡金属氢化物倾向于形成簇合物，而碳和硫的氢化物容易形成开

链氢化物 $Me(CH_2)_nMe$ 和 $HS(S)_nSH$? 而为什么在习题2中硫能够形成簇合物?

10. $Os_3(CO)_{10}(\mu_2\text{-}CH_2)(\mu_2\text{-}CO)$和CO反应得到**F**,**F**再和水反应生成乙酸,请画出**F**的结构?



$Os_3(CO)_{12}(CH_2CO)$

**F**

# 第 14 章　有机合成中的应用

从 1917 年罗宾逊(Robinson)[1]合成托品酮到 1973 年埃森莫瑟(Eschenmoser)与伍德沃德(Woodward)[2]合成辅酶维生素 $B_{12}$ 的复杂天然产物合成的经典时代,金属催化反应并没有发挥巨大的作用。然而,与之形成鲜明对比的是现代有机合成通常包含了无数的过渡金属催化步骤。主族化合物如 BuLi、MeMgBr 或 $NaBH_4$ 常作为当量试剂参与反应,而以 Pd、Rh、Ru 为代表的众多过渡贵金属配合物通常用作催化剂,而且用量要少得多,比如 0.1～5%(摩尔分数)(每 100 mol 底物所用的催化剂摩尔数)。

一些应用最广泛的催化反应,比如烯烃复分解,在传统的有机化学中并没有出现。而其他一些反应可能还是按照传统有机过程进行,比如 Buchwald-Hartwig 偶联反应,但催化过程明显提高了它们的反应速率及普适性。还有一些反应,催化过程使其选择性提高,如不对称氢化反应。不断增强的环境保护意识则强调原子经济合成过程,即控制废弃物的产出和降低能耗。无论是上述两种要求中的哪种,都希望能走催化路线,因为它具有高选择性以及低能耗。现代法律法规也逐渐倾向于要求使用光学纯的药物和农用化学品,希望以此减少实际用量以及降低非活性对映体带来的一些不需要的影响。因此不对称催化剂在应对这些挑战中扮演了举足轻重的角色。然而催化方法种类依然较少,因此甚至还有利用当量过渡金属进行的反应,只是通常这些反应只限于廉价金属(如 Ti、Cu、Zn 等)。

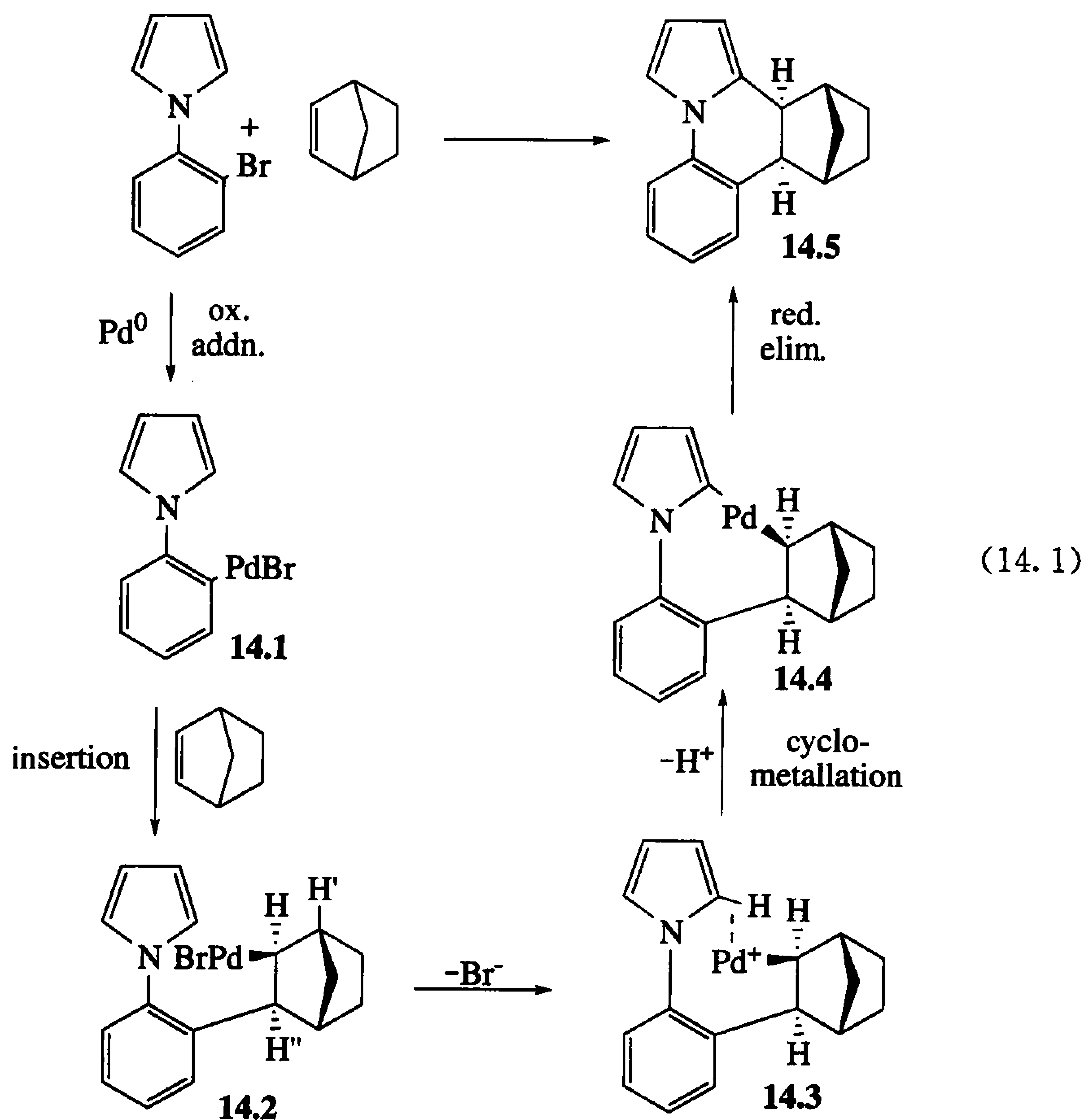
有机合成是一门艺术,[3]它要求将包括金属有机的步骤在内的所有的反应步骤进行巧妙组合并设计出一个条理清晰的实施计划。在本文所讨论的例子中,关键的有机金属步骤都将从文章中抽离出来,因此可以涵盖大量的反应类型。本章随后小节中包含的反应类型已经被广泛应用于近年来的有机合成工作中。

## 14.1　催化碳-碳键与碳杂原子键的形成反应

在 9.6 节讨论的钯催化交叉偶联反应已经在有机合成中得到广泛的应用。此类反应的一般模式是以芳基、烯基卤或甲苯磺酸酯的氧化加成开始,生成一个芳基或乙烯基钯中间体,此中间体便可在催化循环中通过多种途径进一步官能化。在第一步反应中,芳基卤化物与烯基卤化物比烷基卤化物常见得多是因为反应生成的芳基钯中间体与烯基钯中间体很难发生 $\beta$ 消除。此处给出的机理应被视为一种暂时性的模型。更加深入的研究表明反应的复杂程度并不像一开始所认为的那

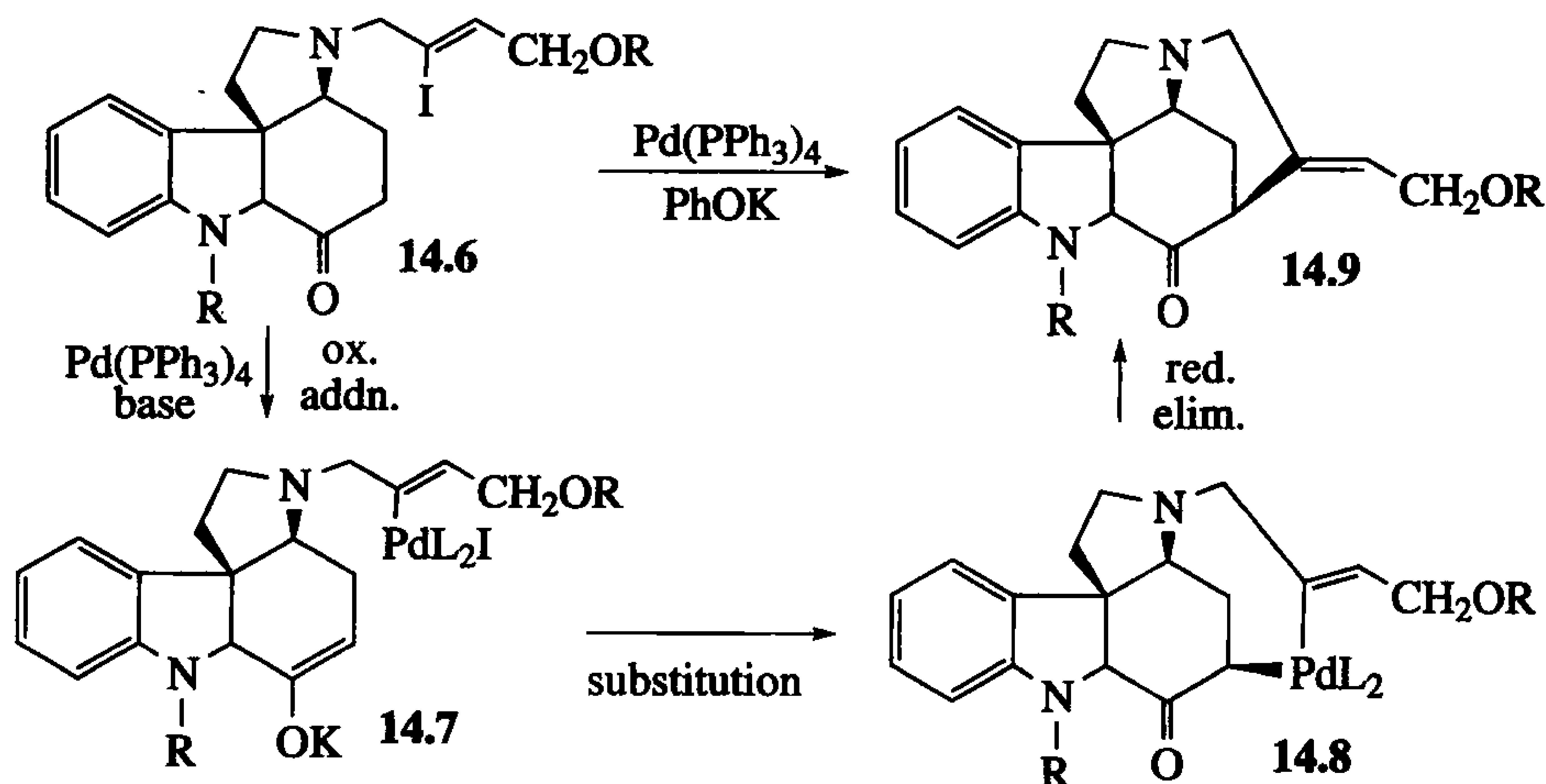
样，像 Wacker 反应过程[4]一样，不同的反应条件可能有不同的反应机理。

一些即将讨论的有机应用已经超越了第 9 章所述的简单一步偶联反应，而代之以多步反应的组合以引入更加复杂的体系。如式 14.1 中生成 **14.5** 的成环反应[5]就是 Mizoroki-Heck 反应与环金属化两步反应的组合。假设启动反应的氧化加成过程产生芳基钯(II)物种 **14.1**，然后从位阻最小的方向进攻有张力的复合底物产生烷基钯(II)中间体 **14.2**。由于烷基钯中间体通常会发生 $\beta$ 消除，因此我们就需要知道为什么 **14.2** 可以稳定存在。$\beta$ 消除需要金属与 $\beta$ 氢原子顺式共平面排列，然而 **14.2** 中的 H″氢原子与金属成反式排列，因此反应无法进行。但是 **14.2** 中的 H′与钯却是近乎于顺式的排列，但 Bredt 规则禁止形成由桥头碳组成的C=C 双键——这是由于稳定的 C=C 双键的两个碳原子的 $p$ 轨道必须成线性，但对于桥头碳来说却是不可能的，所以 $\beta$ 消除依然有可能发生。环金属化被认为是利用抓氢物种 **14.3** 在碱性环境下脱质子化得到 **14.4**，最后还原消除得到最终产物 **14.5**。



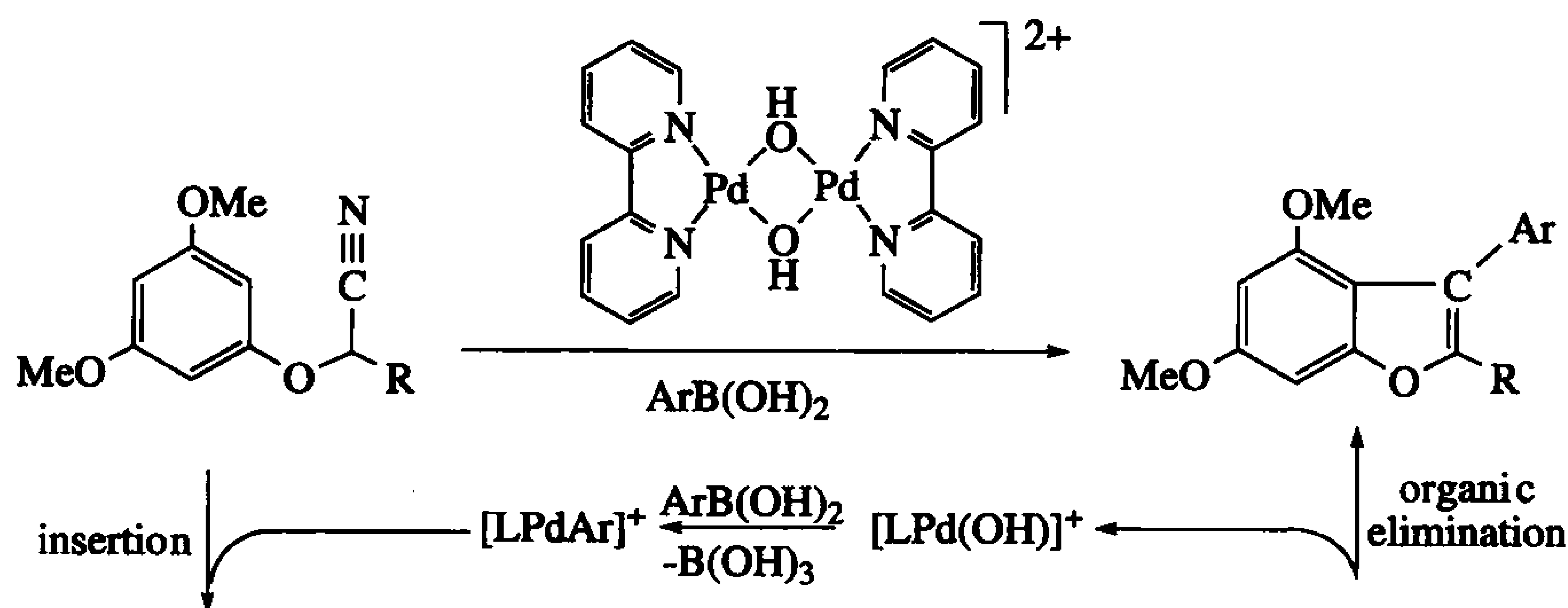

(14.1)

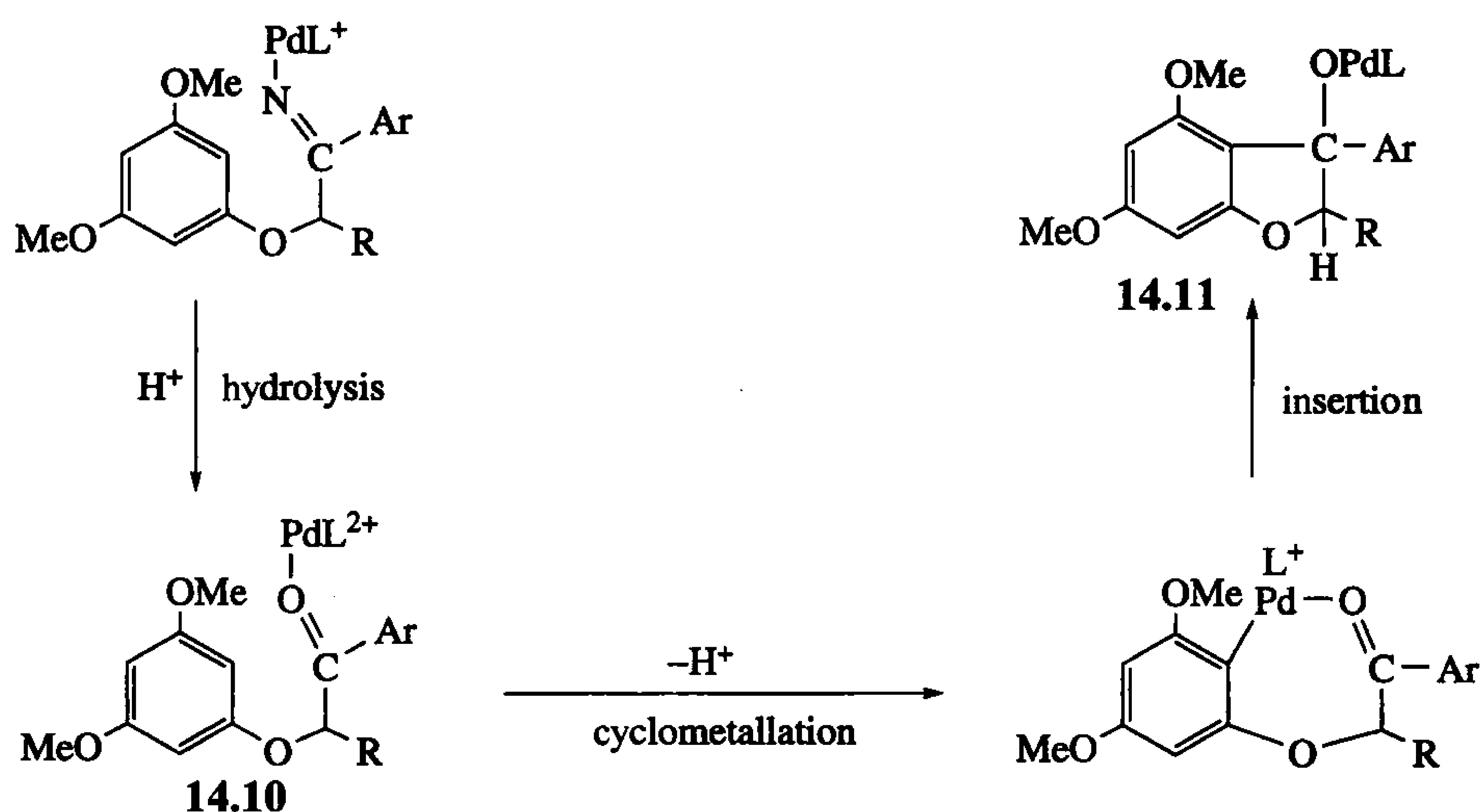
在合成马钱子碱的新方法[6]中的一个关键步骤(式 14.2)就包含了 **14.6** 中 C—C 键的偶联形成五元环 **14.9**。烯基碘 **14.6** 发生氧化加成,同时酮的 $\alpha$ 位去质子化,得到 **14.7**。烯醇碳作为亲核试剂取代金属上的卤素生成 **14.8**,最后发生还原消除完成循环。




(14.2)

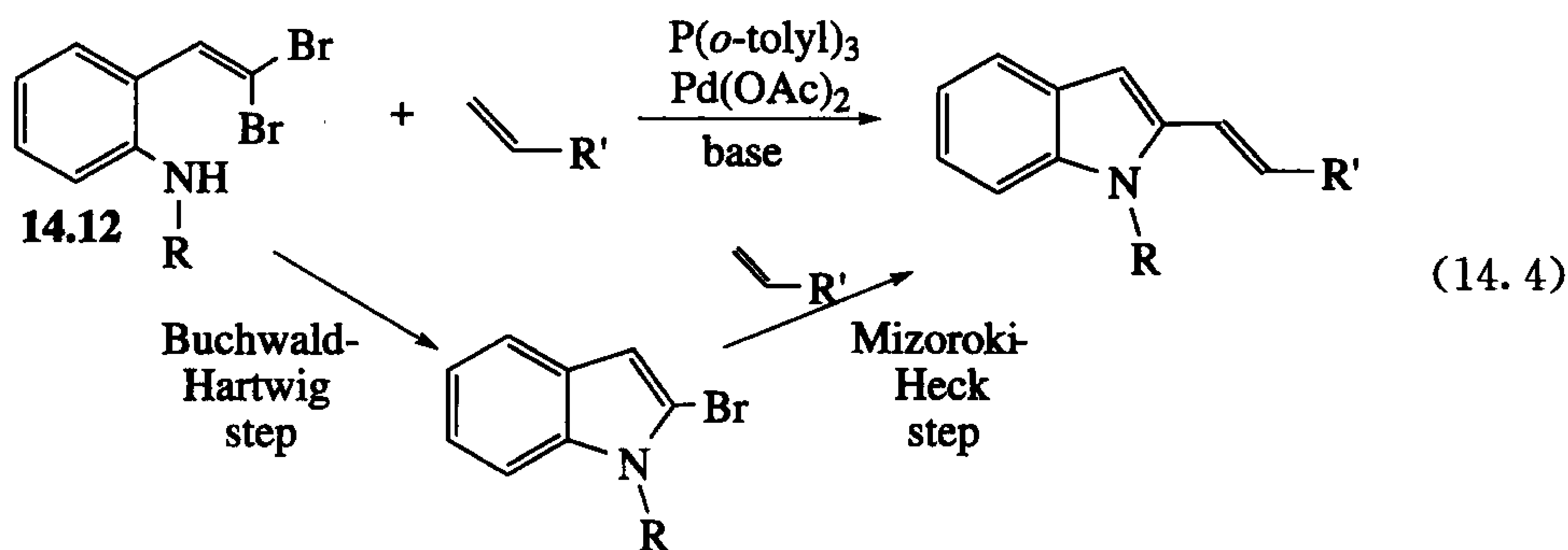
插入可以发生在 C—X 多重键的杂原子上:式 14.3 所示在苯并呋喃的合成中就包含对氰基 C≡N 键的加成[L=2,2-dipyridyl(dipy)][7]。催化剂首先发生分解形成[Pd(dipy)OH]$^+$,然后与 ArB(OH)$_2$ 反应(可与 9.6 节的 Suzuki-Miyaura 反应比较)得到芳基钯。当 C≡N 叁键插入形成的 Pd—Ar 键时,电负性的 Ar 与电正性的 CN 中的 C 相结合,形成新化学键的总趋势是电负性差异最大的两个原子相互成键。由上步得到的产物再水解得到的酮 **14.10** 继而发生关环,而关环可能是通过芳环的环钯化进行的,受邻/对位甲氧基活化和羰基氧与钯之间键合的共同作用对反应进行定位。最有可能的闭环方式为羰基 C=O 插入新的芳基—钯键生成 **14.11**,然后通过标准有机消除反应生成苯并呋喃并再生催化剂[Pd(dipy)OH]$^+$。






(14. 3)

式 14. 4 所示的例子则给出了如何利用相同的催化剂将 Buchwald-Hartwig 偶联反应与 Mizoroki-Heck 反应组合在一个反应中[8]。原料 **14. 12** 有两个溴，其中一个刚好可以和邻近的胺在钯催化下形成吲哚环，另一个则进行 Mizoroki-Heck 反应，从而在吲哚的 2 位引入烯基。2-烯基吲哚在药物活性材料中有出现，例如一种可以控制胆固醇水平类的药物——氟伐他汀(flucastatin)。反应的每一步机理在本书 9. 6 节中有讨论。



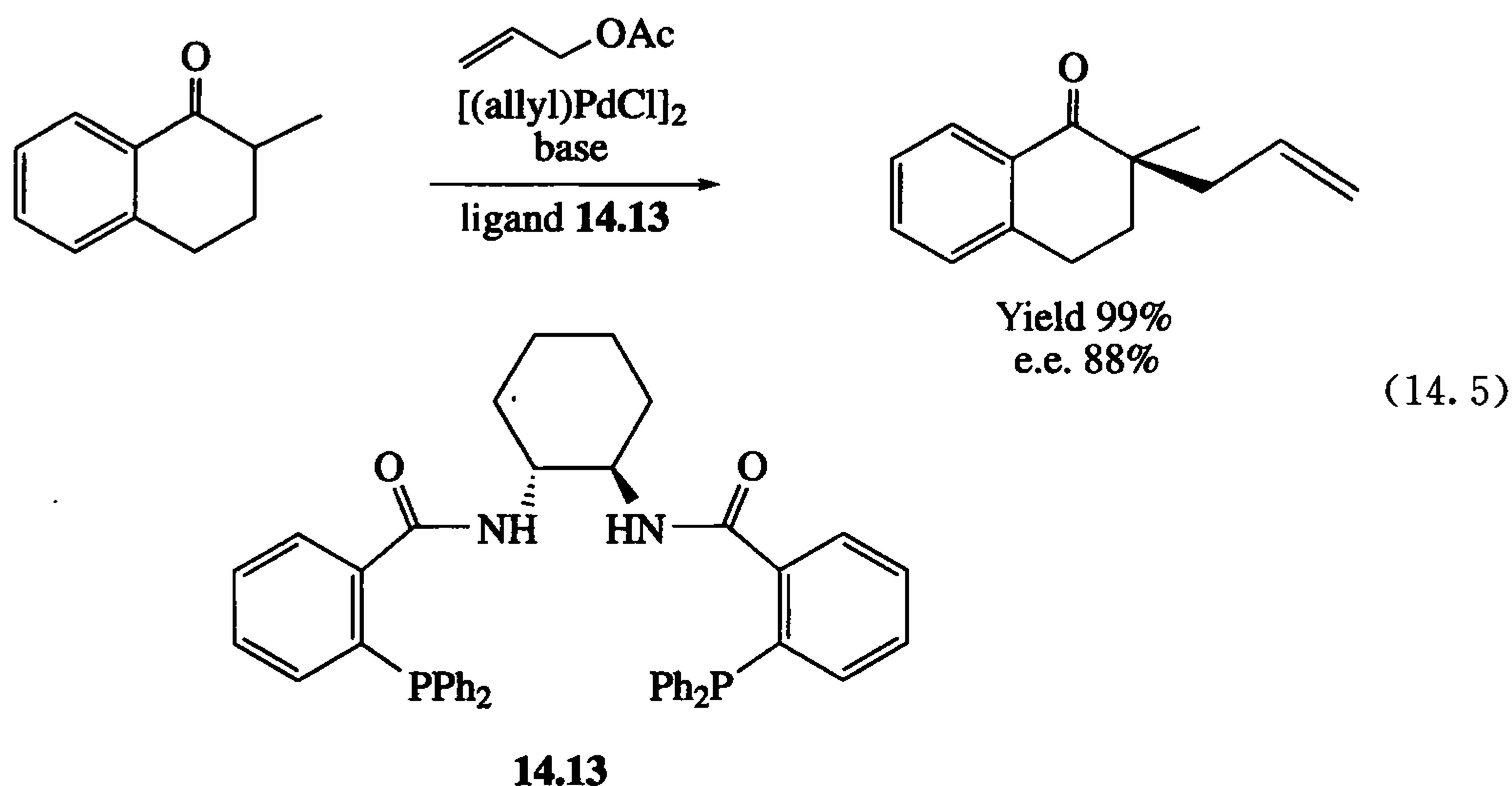

(14. 4)

催化剂可以是提前制备好的钯膦配合物，也可以将膦配体与 $Pd(OAc)_2$ 一起加入到反应物中作催化剂。膦配体作为还原剂，很容易地将乙酸钯(II)还原成氧化加成所需的零价钯，同时膦配体也用来稳定零价钯。另一种常见催化剂前体是 $Pd(dba)_3$，它通过 dba 配体[$dba=\{PhCH=CH\}_2C=O$]的离去可作为 Pd(0)的直接来源，其中 dba 配体是通过 C=C 双键与金属发生配位的。

卤素在钯催化偶联反应中的活性顺序为 I>Br>Cl，因此溴通常作为高活性的碘与较便宜的氯的折中而广泛使用，除非能找到合适的反应条件可以使用更便

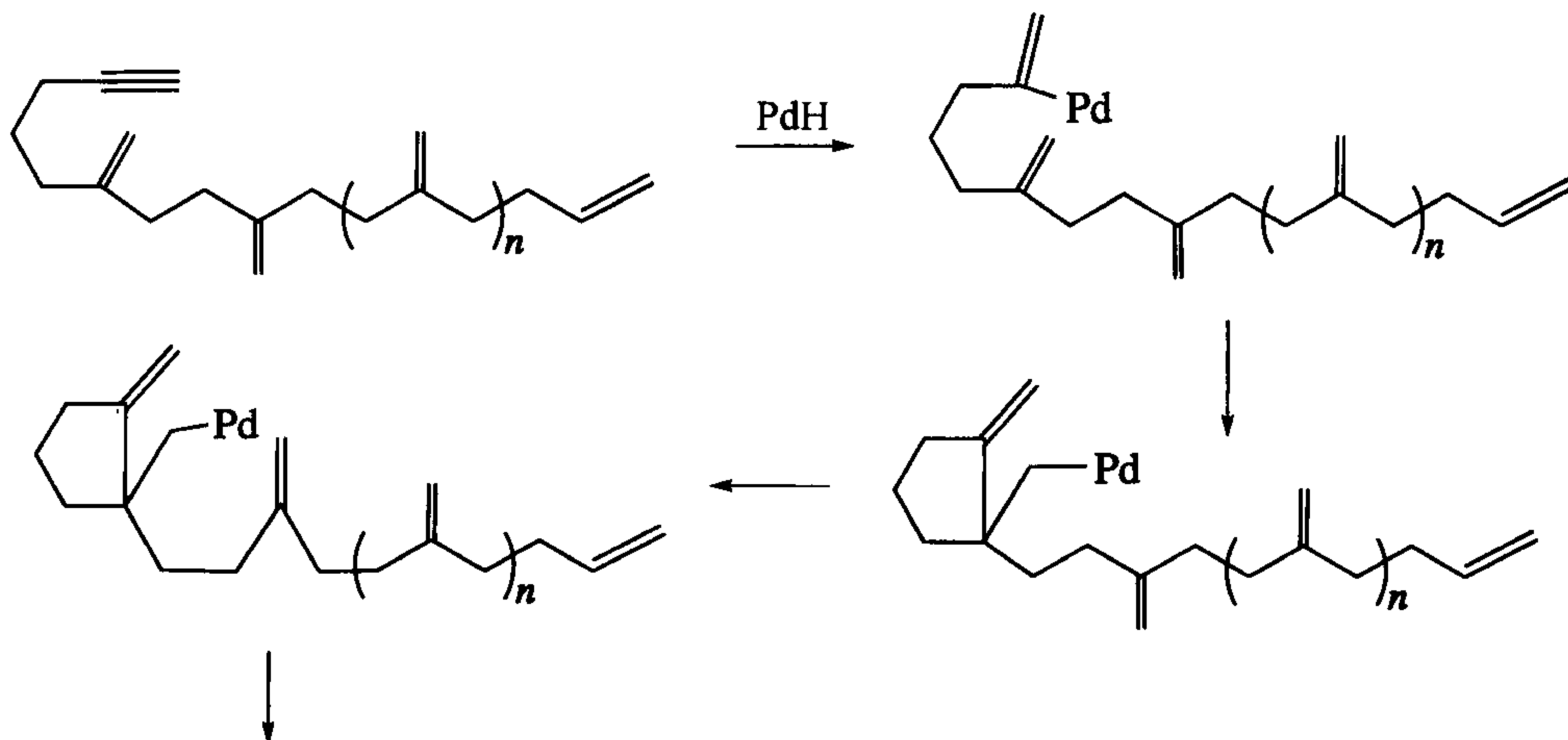
宜但活性更低的氯化物做原料[9]。

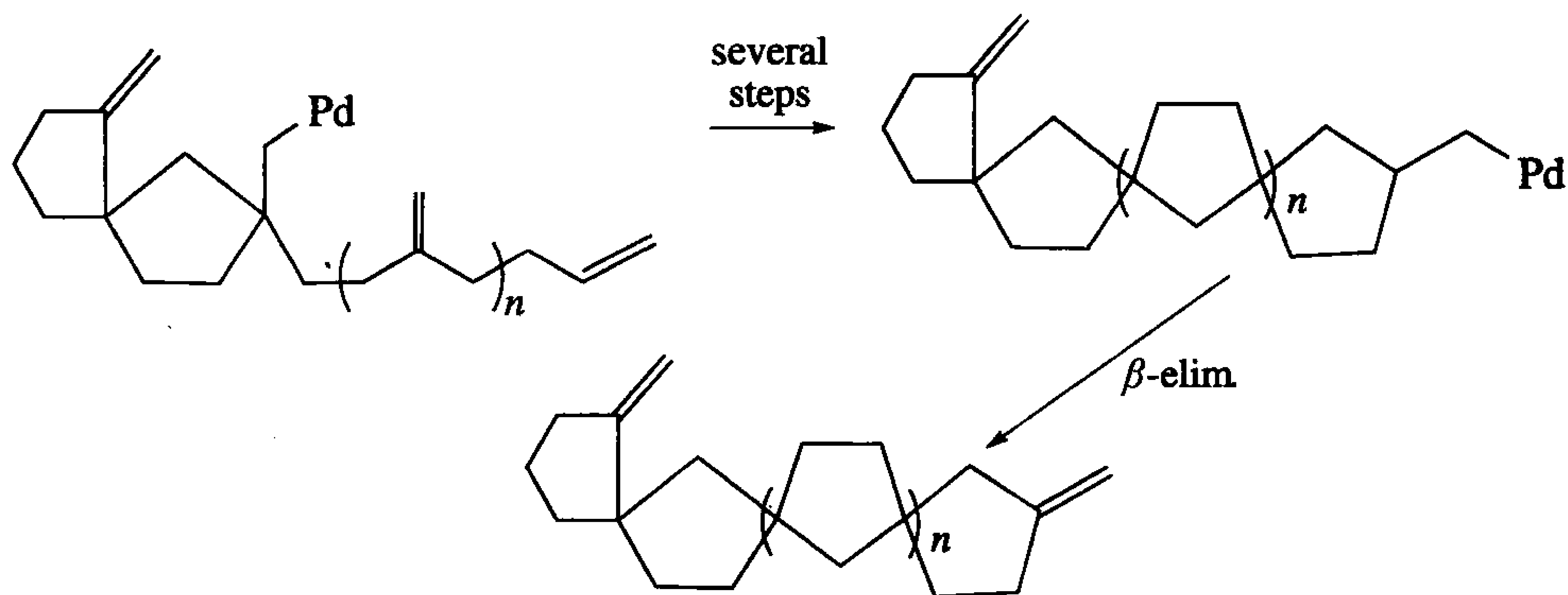
乙酸烯丙酯及其类似物可以与 Pd(0)发生氧化加成反应生成烯丙基钯(II)配合物，它可以接受稳定化的碳亲核试剂如烯醇负离子的亲核进攻(9.6 节)。大多数情况下，钯催化剂参与的进攻反应只发生在单取代烯丙基的末端 $CH_2$，因此它没有对映选择性。利用对钯特别高效的 Trost 双膦配体 **14.13**，可以得到具有高对映选择性的支链产物。针对该反应人们提出了一个可以预测任何反应结果的模型。式 14.5 是一个例子，所示为高产率、高对映异构体过量形成季碳的过程[10]。




(14.5)

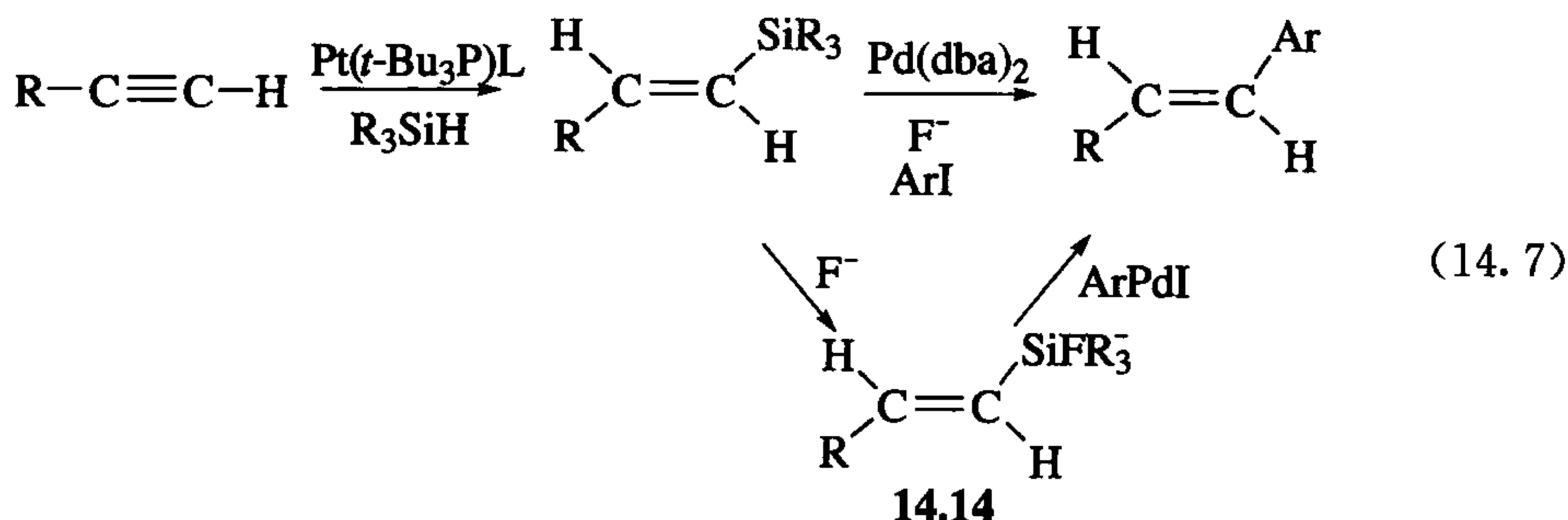
利用精心构建的底物通过“拉链式”反应，可以对 C=C 双键进行一系列插入反应发生多次闭环。如式 14.6 所示的例子，反应的中间体烷基化合物中，除了最后一个中间体，都没有 $\beta$ 氢原子，不能发生 $\beta$ 消除[11]。





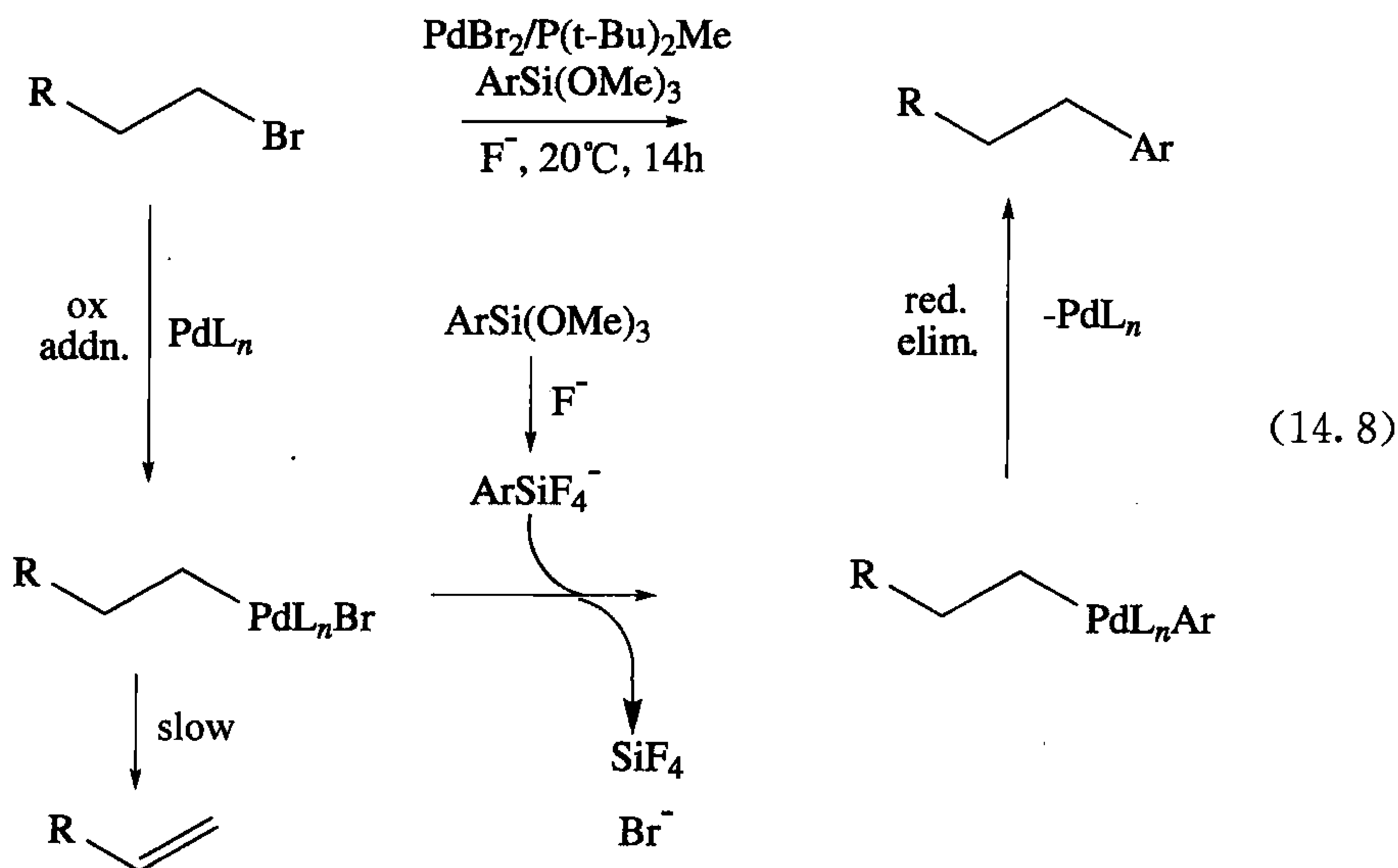

(14.6)

Denmark 和 Wang[12]为我们展示了如何利用氢硅化反应来构建一个硅基，并被氟离子通过高价中间体 **14.14** 使结构活化，然后就像硼酸一样发生 Suzuki-Miyaura 偶联反应。当烯基由 **14.14** 转移到 Pd 上后，再与来自 ArI 的芳基发生还原消除反应，得到相当于 Ar—H 对碳碳叁键加成的产物(式 14.7)。



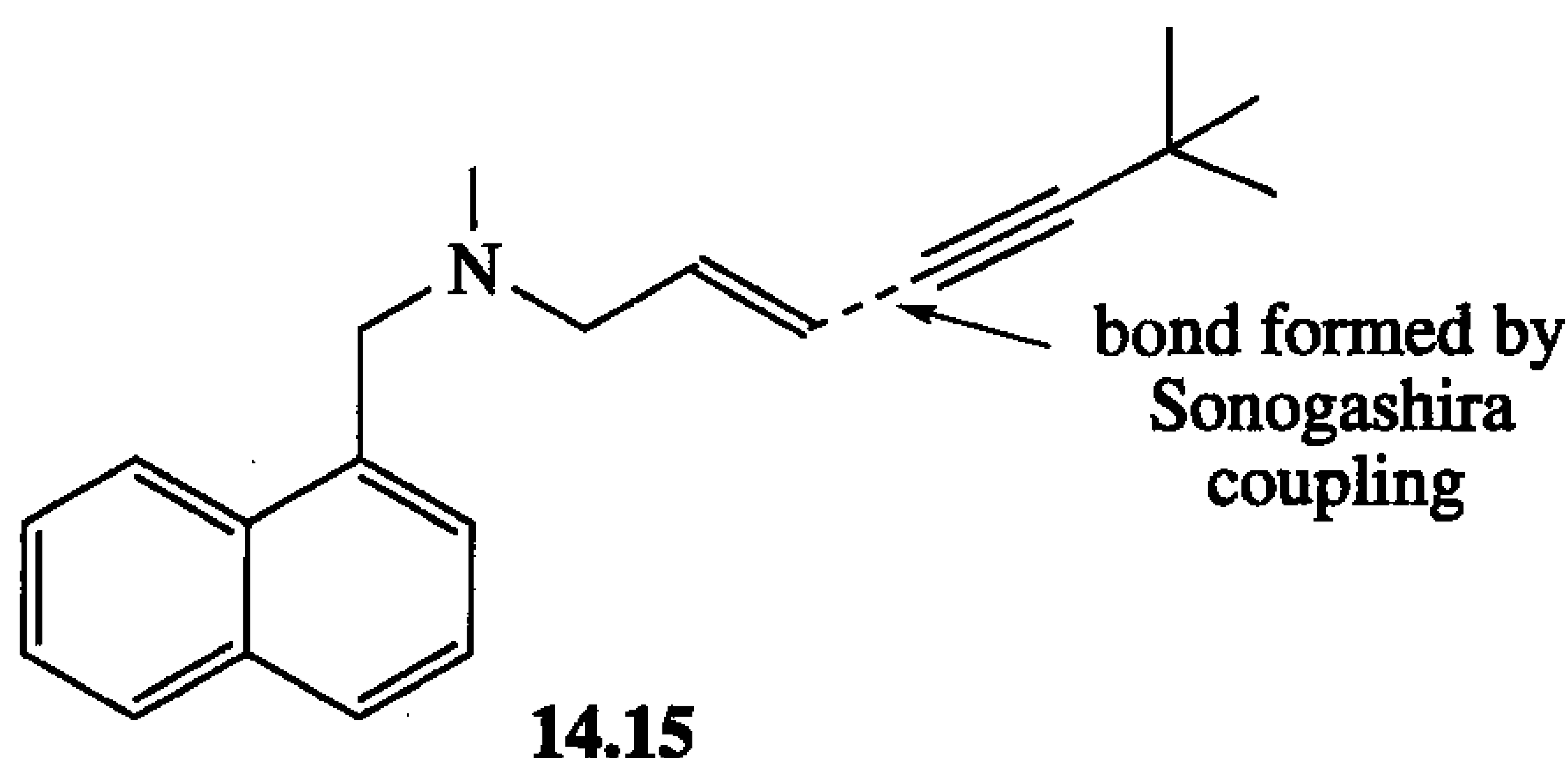

(14.7)

有很多可供选择的偶联反应物：在 $PdCl_2$(dppf)/$Cs_2CO_3$存在下，K[$RBF_3$]与 R′OTf 进行偶联得到 R—R′[13]。在其他钯催化的反应中，一分子芳基卤化物或烯基卤化物可与一分子芳基锌试剂或烯基锌试剂偶联(Negishi 偶联)，或者与一分子芳基镁试剂或烯基镁试剂偶联(Kumada 偶联)，也可与一分子的芳基锡或烯基锡偶联(Stille 偶联)，再或者与一分子芳基硅试剂或烯基硅试剂偶联(Hiyama 偶联，如式 14.7 所示)。每一个类似反应的机理都被认为是通过 RBr 氧化加成得到 Pd(R)(Br)$L_n$物种，而反应物 R′M 则作为亲核试剂取代溴生成 Pd(R)(R′)$L_n$。最后通过还原消除得到最终产物并使催化剂再生。在某些例子中甚至烷基卤也能参与反应(式 14.8)[14]，这表明偶联反应可以快到抑制 β 消除反应。在反应中，通常需要用到一个大体积的碱性膦以达到最佳效果，如式 14.8 中的 P($t$-Bu)$_2$Me，它有利于生成 Pd($PR_3$)，该中间体对氧化加成反应的活性很高。




(14.8)

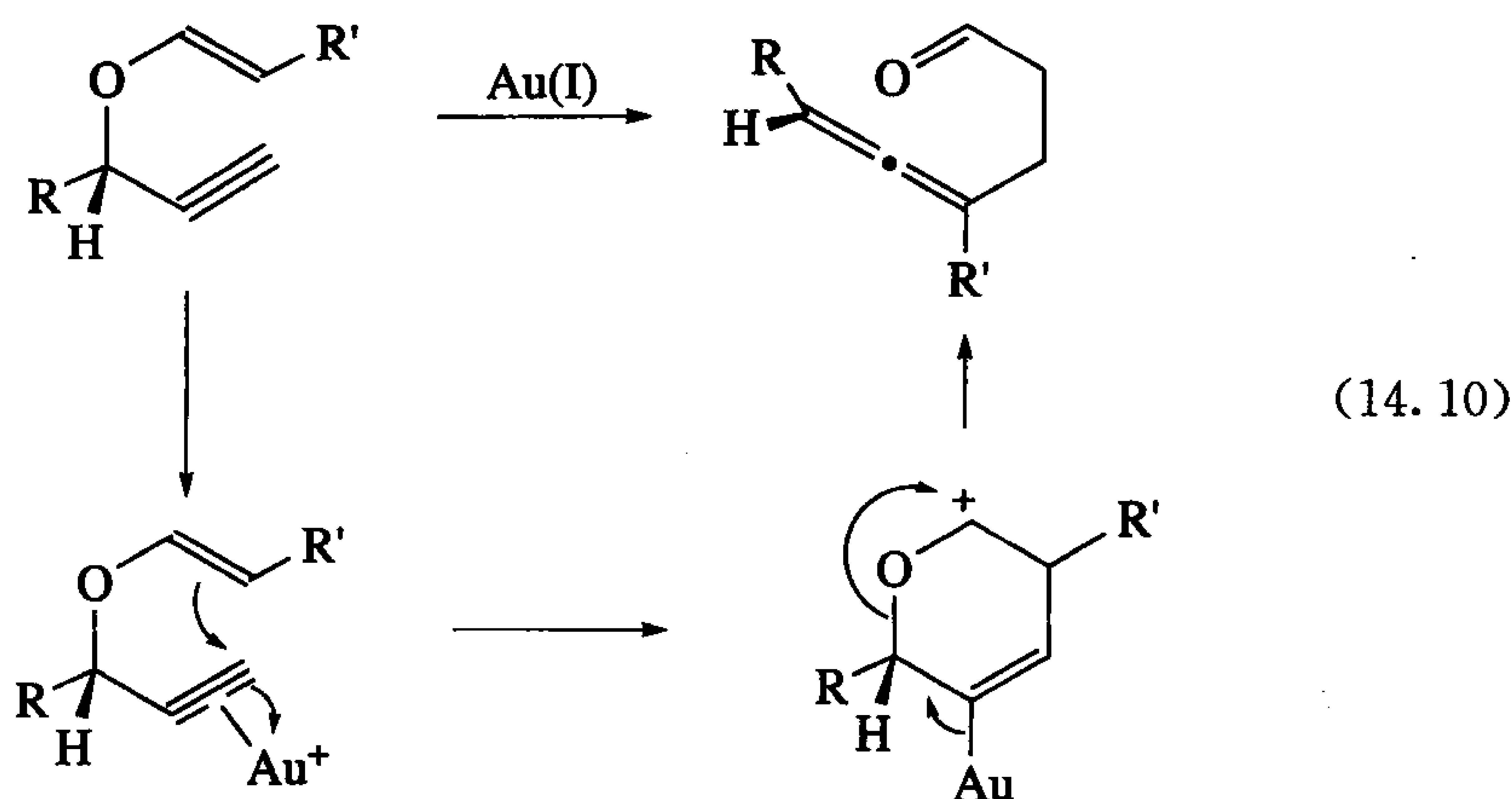
大量能够购买到或通过合成得到的有机硼试剂使芳基卤或烯基卤与芳基硼酸[$ArB(OH)_2$]或烯基硼酸的 Suzuki-Miyaura 偶联反应(见 9.6 节)成为最常用的偶联反应类型。对于炔烃的合成,芳基卤或烯基卤与炔基负离子间的偶联反应(Sonogashira 反应)尤其有用。该反应被诺华公司(Novartis)用于抗真菌试剂特比萘芬(Terbinafine)**14.15** 的工业化生产中。这种方法取代了以前使用的一种非常毒的试剂,因此可以称为绿色化学路线。




Claisen 重排是一种制备 C—C 键的很有用的方法,该反应既可以被硬的有机金属亲电试剂通过与氧原子作用进行催化,也可以被软的有机金属亲电试剂通过与不饱和基团的作用进行催化。其中第二种类型,Toste 已经为我们展示了[$O\{Au(PPh_3)\}]^+$中的 Au(Ⅰ)组分是如何将起始底物的手性几乎完全保留在产物中的(式 14.10)。




(14.9)

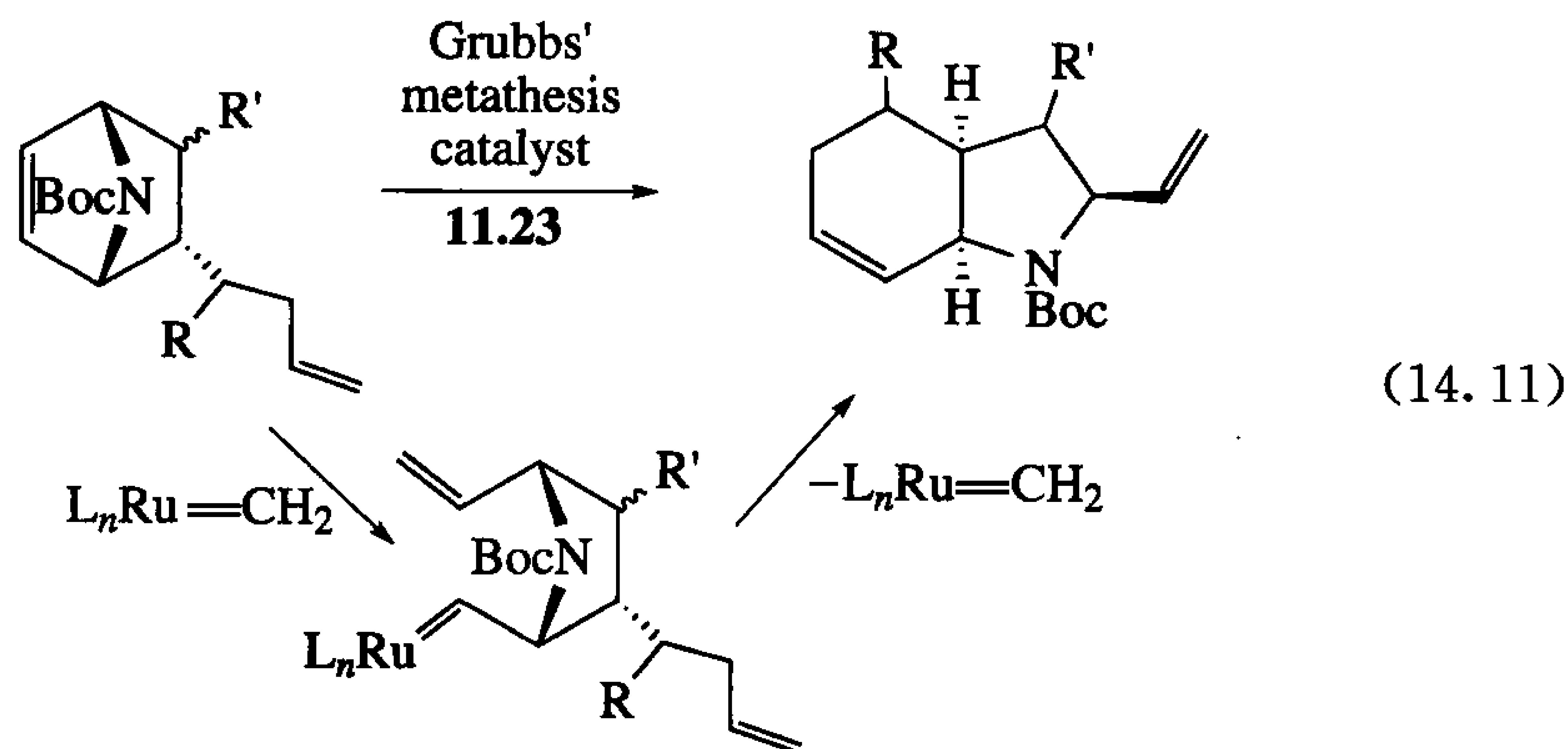



(14.10)

金属铂(Pt)以及 Rh 与 Pd 的价格的飞涨,使得人们将注意力的重点转移到为有机金属催化反应寻找更好的廉价金属催化剂上。一些金属包括 W、Ir 和 Mo 已成功代替 Pd 用于偶联反应[15]。其中,由 Trost 发展的含有配体 **14.13** 的 Mo 配合物[15a]显示了很高的催化活性。在 Buchwald-Hartwig 偶联反应中,CuI 与 $HOCH_2CH_2OH$ 组合体系已经被证明是非常有效的[15b]。

## 14.2　烯烃复分解反应

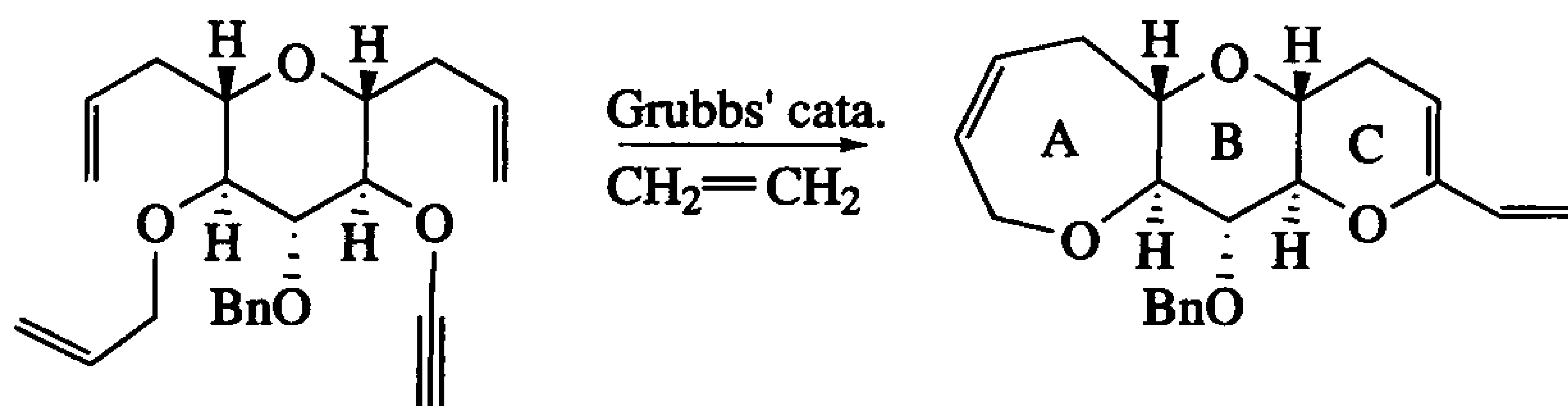
就像国际象棋中"马"的移动,C=C 双键的复分解反应(见 12.1 节)可以产生令人惊奇的结果,很多合成难题可以通过非常规途径得到解决。比如式 14.11 中的转化[16],原料与产物看似完全没有关联,然而当我们仔细检查反应途径就会发现,利用 Grubbs 二代催化剂通过烯烃复分解反应可以很自然地将原料直接转化为产物。反应最初打开的是有张力的环,因此降冰片烯的碳碳双键更活泼,随后通过生成的钌亚甲基中间体与临近的烯基发生闭环。这种在同一步操作中发生了两个不同步骤的转化称为串联反应。原料中环的张力提供了必需的动力以保持产物




(14.11)

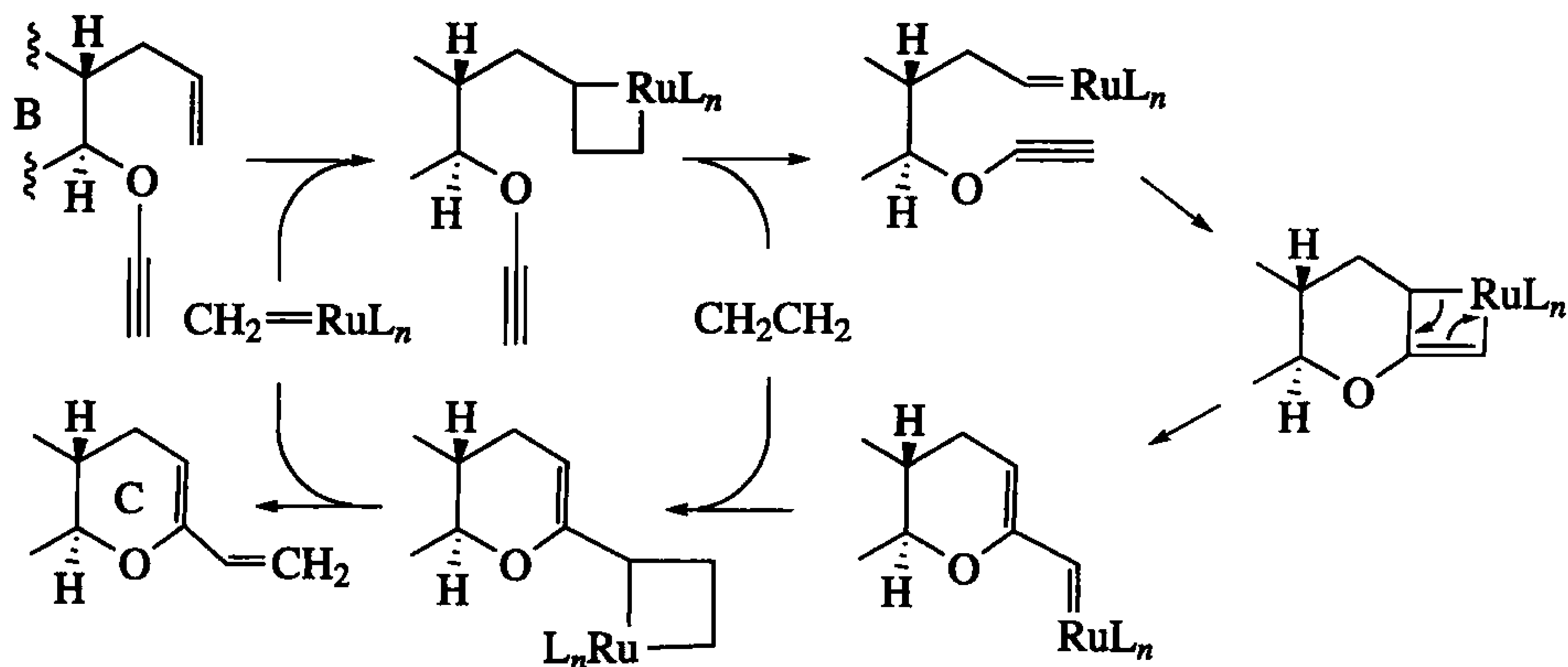
的热力学稳定性，同时又避免逆反应的发生。催化反应的第一次循环被认定是原料先和 Ru=CHPh 催化剂进行反应的，也就意味着催化剂进行的第一次循环得到的是含有 PhCH=基团的非目标产物，然而接下来的所有催化循环都是从 Ru=$CH_2$出发并得到目标产物。

在甲藻毒素(Ciguatoxin)CTX3C 的 A—E 片段的合成中(式 14.12)[17a]，先利用 Grubbs 催化剂催化，再通过烯烃复分解反应消除一分子乙烯，然后发生闭环反应形成环 A(见 12.1 节)，导致这步反应失去两个碳。该反应可直接向底物中引入烯丙基醚和末端烯，因此这是一个合成 A 环的巧妙方法。




(14.12)

环 C 和它的乙烯基取代物是在 Grubbs 催化剂的存在下通过闭环烯炔的复分解反应同时生成的[17b]。不同于环 A 生成时会失去末端多重键的碳原子，C 环的闭合产物与起始原料的原子数相同。一般来说，烯炔复分解反应的机理并没有完全研究清楚，但是式 14.13 给出了一个较合理的过程。与 A 环的形成是由 Ru=C 与 C=C 双键形成标准的金属环丁烷中间体(见 12.1 节)不同，此处的金属环丁烷中间体是由 Ru=C 和一个 C≡C 叁键反应生成的。该金属环丁烷开环得到一个新卡宾，随后再与乙烯反应得到最终产物中的二烯烃部分。

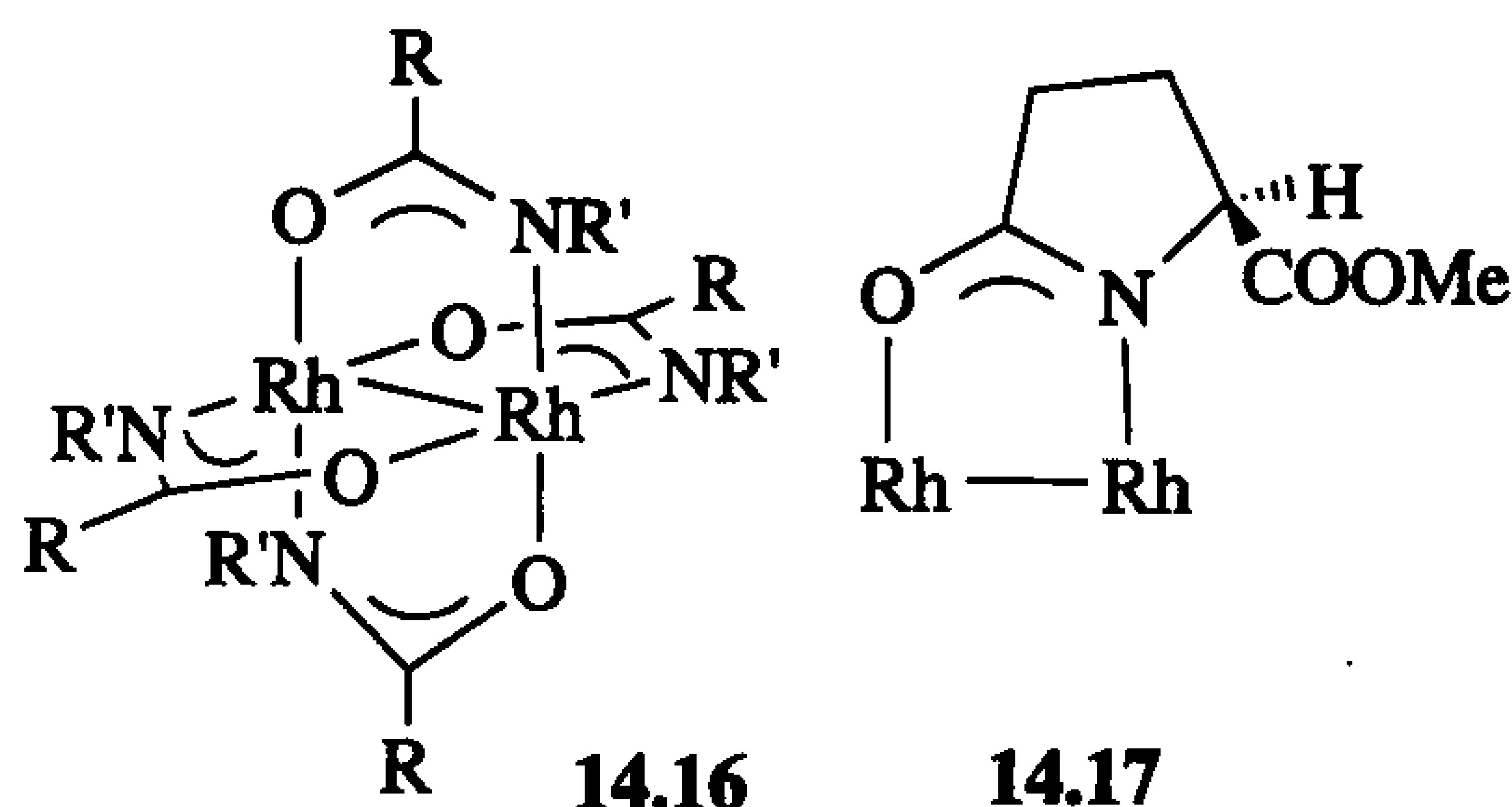


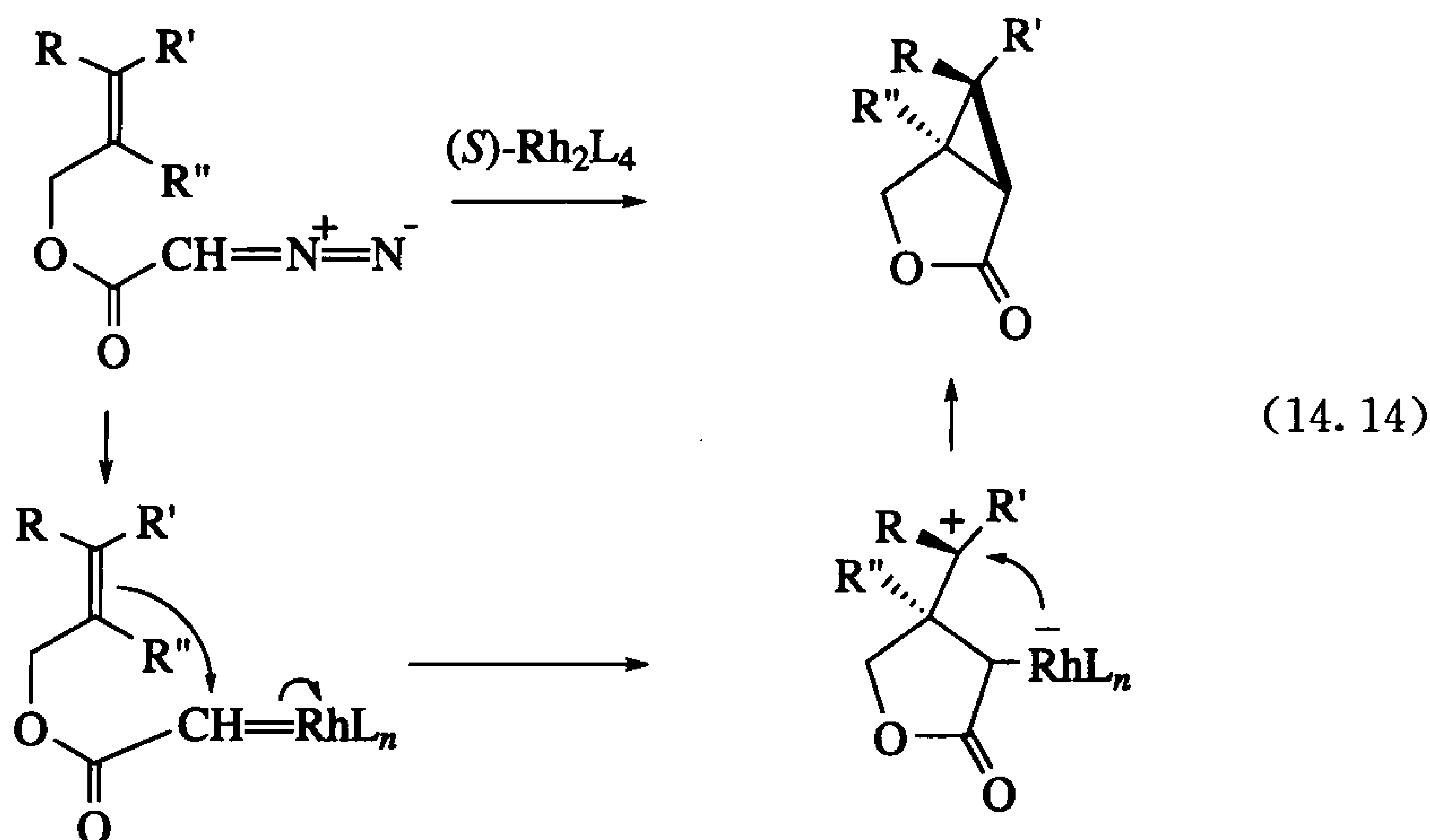

(14.13)

Grubbs 催化剂对有些反应的活性不够，此时可以采用活性更高的 Schrock 钼(Mo)催化剂，如碳代呋喃果糖(carbafructofuranose)的合成[18]。

## 14.3　Rh 卡宾环丙烷化反应和 C—H 嵌入反应

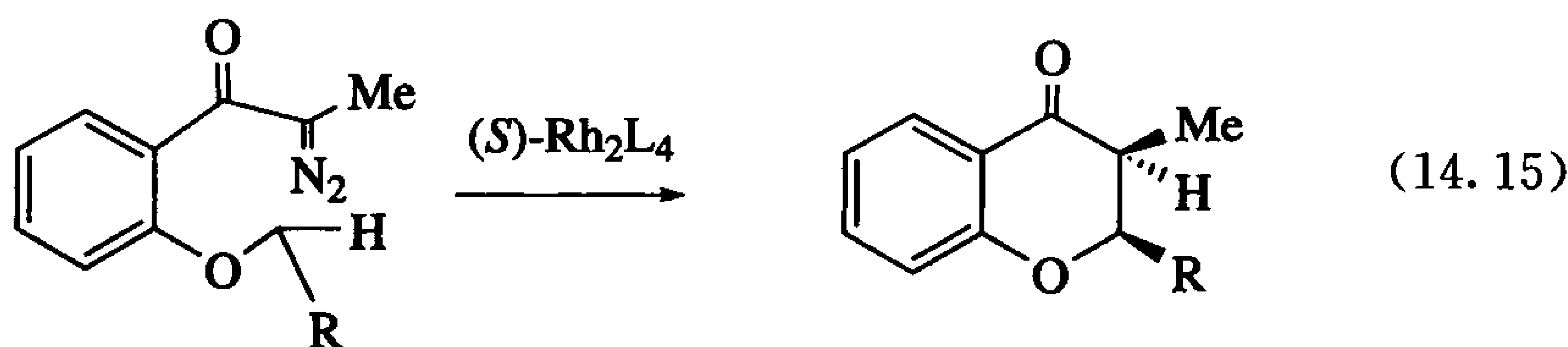
有机卡宾前体试剂如羰基重氮化物可以先将卡宾转移到金属上，随后再转移到烯烃上发生环丙烷化反应（式 14.14）。很多金属可以催化该反应，但铑催化剂是目前已知效果最好的催化剂。如果催化剂具有手性，则可以进行不对称环丙烷化反应，如 Doyle 的酰胺铑（**14.16**）[19]。**14.17** 是这种手性催化剂的典型取代形式，为了清晰起见，其他三个酰基没有画出来。卡宾被转移到配合物敞开的一面，其行为表现为强的 Fischer 卡宾，等价于金属稳定的碳正离子。烯烃的 $\pi$ 电子先进攻卡宾碳的空 $p$ 轨道形成新的碳碳键，再对新形成的碳正离子进攻发生关环，然后在 Rh 上或原始卡宾碳的背面进行亲电攫取形成第二根 C—C 键，并使催化剂再生。



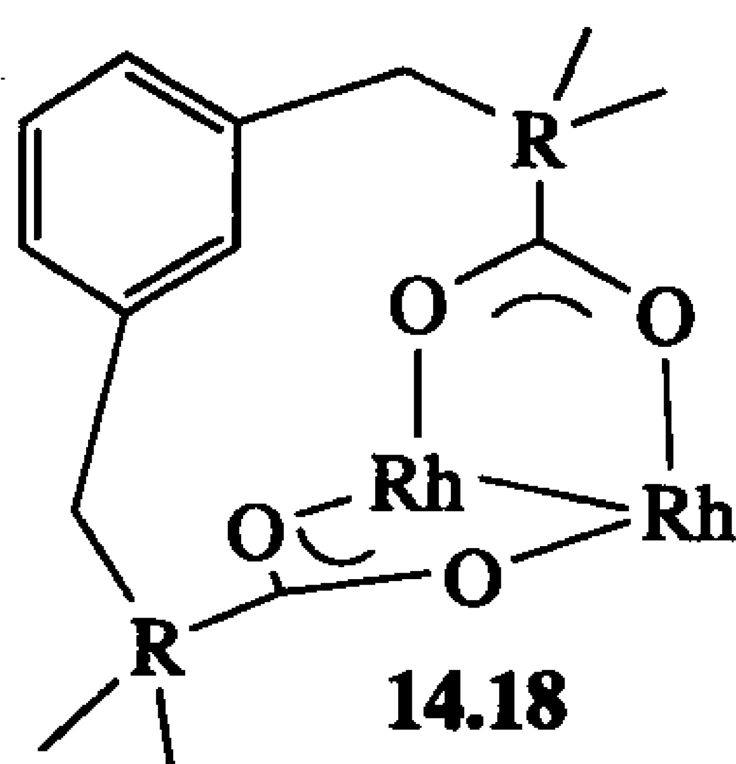

式 14.15 说明当 C—H 处于合适位置的时候卡宾对 C—H 键的插入也是可能的。在这个例子中，由于过渡态的立体电子效应，反应主要得到的是动力学上更稳

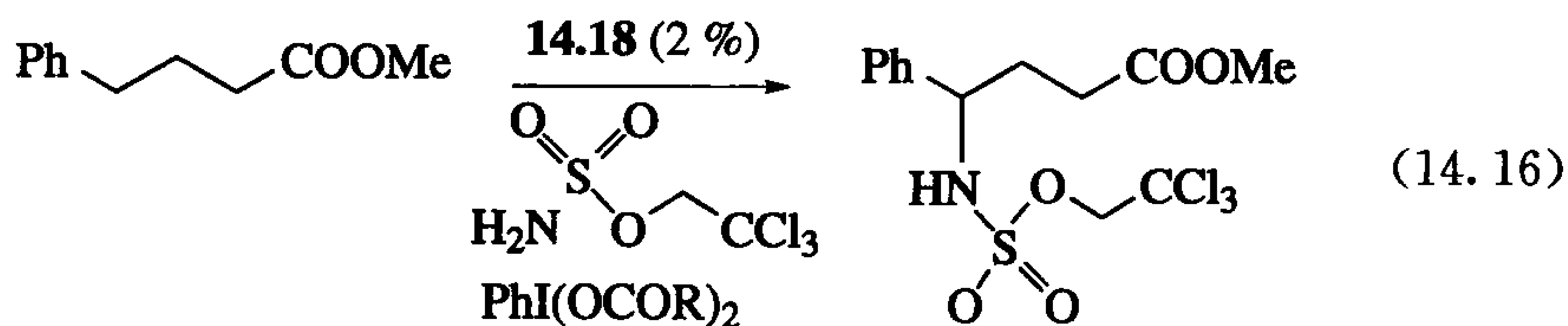
定而热力学上更不稳定的 Me 和 R 处于 *cis* 的产物。在最优的手性双铑(II)催化剂作用下该反应的 e. e. 值可以达到 60%～80%[20]。




(14.15)

Fiori 和 Du Bois[21]使用类似的双铑(II)催化剂来氨化各种三级或苄基 C—H,该催化剂部分结构如 **14.18** 所示。磺酰胺试剂作为氨的等价体,利用它可以得到一个受保护的胺,保护基很容易切除。碘苯二羧酸酯作为一种氧化剂可用来制备氮宾,虽然反应机理目前还不清楚,但可能是先形成 $PhI=NSO_2(OCH_2CCl_3)$,然后将氮宾转移到铑上。与卡宾的插入反应一样,发生反应时 C—H 键中的 C 的立体构型保持不变。



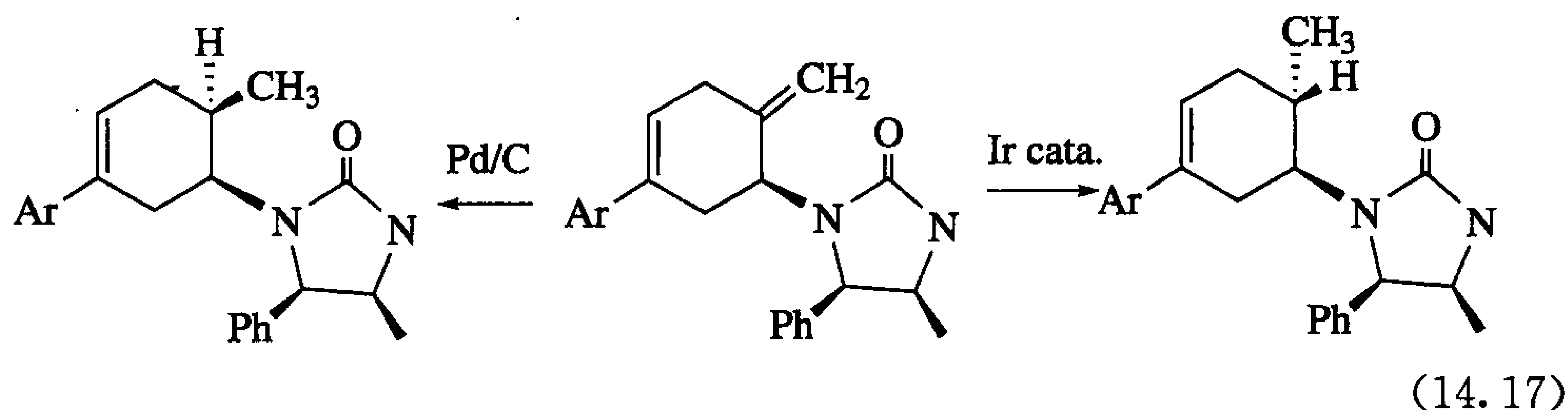




(14.16)

## 14.4　氢化及相关反应

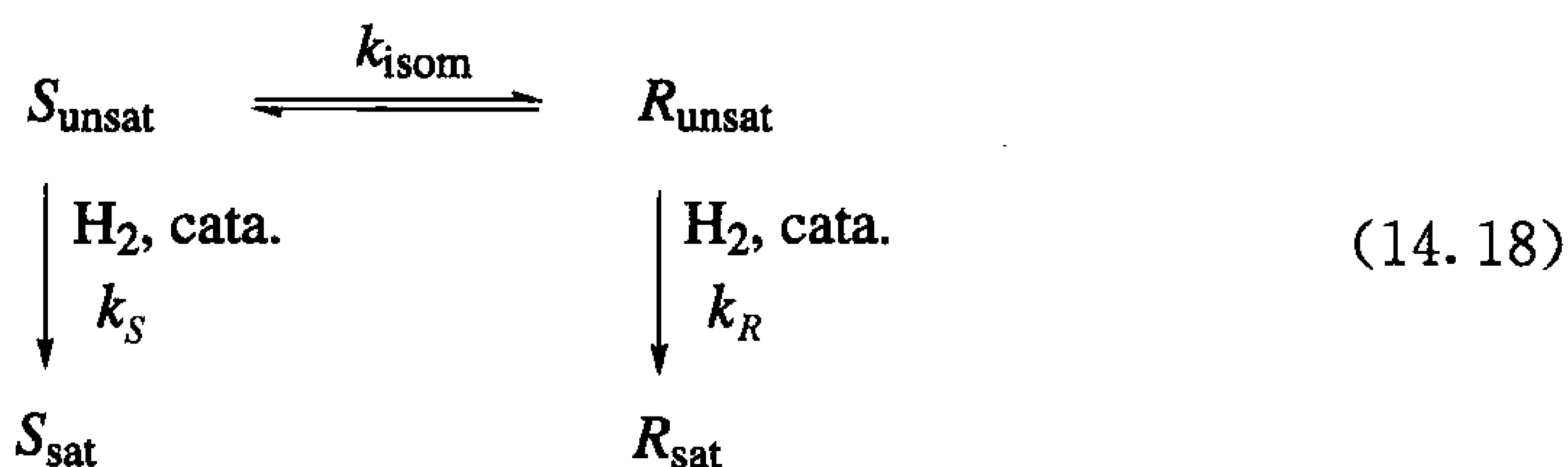
在直接氢化反应中,铱催化剂先与一个定位基相连,如醇或者酰胺中的氧,它处于底物的一侧,然后在同侧发生氢气对底物 C=C 双键的加成。以最常用的催化剂$[Ir(cod)py(PCy_3)]^+$为例,首先配体环辛二烯与氢反应释放出环辛烷而得到核心部分$\{Ir(py)(PCy_3)\}^+$。由于只有 12 个电子,因此金属可以和定位基(the directing group,DG)的孤对电子以及底物中的 C=C 双键发生配位,在与氢气发生氧化加成后其价电子数仍然没有超过 18。然后所得的中间体$[IrH_2(C=C)(DG)py(PCy_3)]^+$就可以氢化相邻的 C=C 双键,甚至空间位阻很大的双键也能反应。

在式 14.17 所示例子中，$H_2$在钯碳催化下从空间位阻较小的一侧加成，生成不希望得到的异构体；而使用铱的催化剂则从空间位阻更大的一侧——式 14.17 的上侧进行加氢，它是通过邻近的尿素基团的导向定位进行的，反应生成所需的异构体产物[22]。



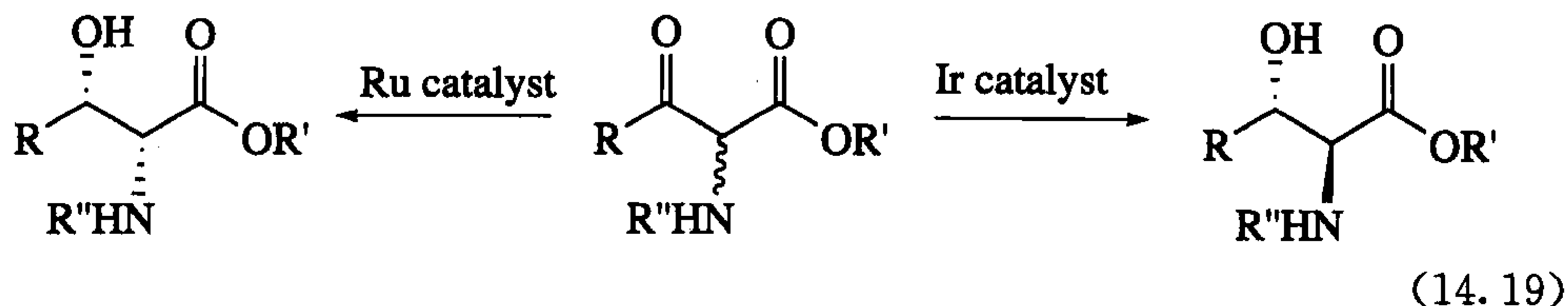

(14.17)

在外消旋体的还原反应中可以发生动力学拆分(kinetic resolution，KR)，需要使用一个手性催化剂，它与底物的其中一个光学异构体的反应速率远大于另一个。比如在式 14.18 中，假设有一种催化剂只能还原 *R* 构型的原料，得到 *R* 型氢化产物。如果$k_{isom}$速率为 0，在理想条件下将得到 50%具有 *S* 构型的原料和 50%*R* 构型的氢化产物。虽然两者需要分离，但由于两种物质的化学性质有所区别，分离相对简单。




(14.18)

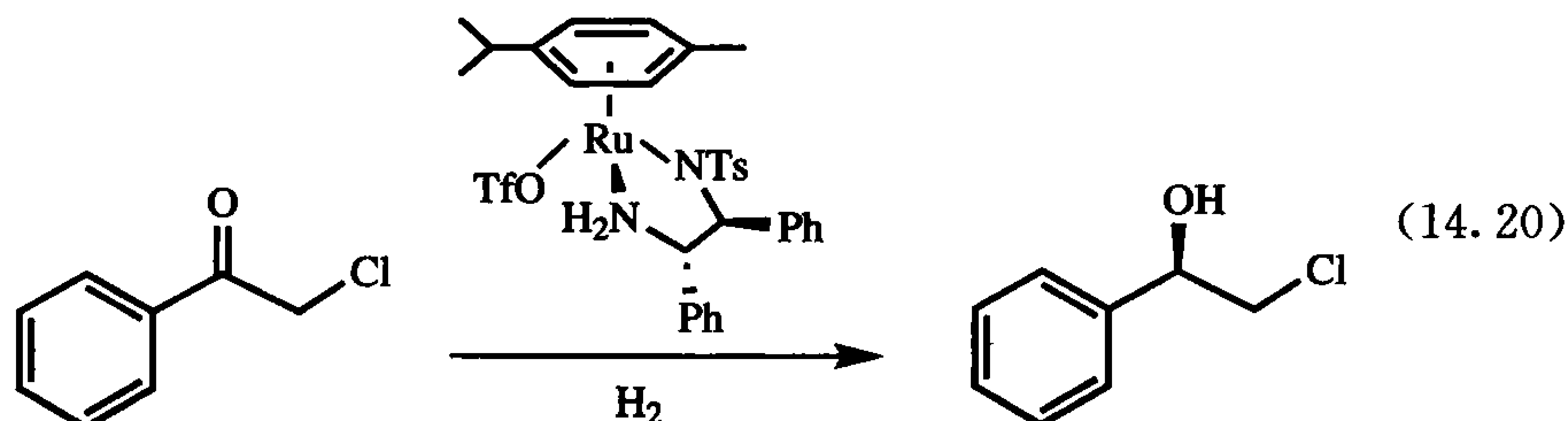
当$k_{isom}$速率非常快，且反应属于动态 KR 或 DKR[23]时，反应产率可能会超过 50%——仅计算 KR 的最大值。如果 *S* 底物与 *R* 底物可以相互转化，且只有 *R* 会发生反应，理想状况下所有底物将会通过 *R* 路径得到 100%的 *R* 旋光体氢化产物。同样如果选择只能催化 *S* 型底物的催化剂，同样可以得到 100%的 *S* 旋光体的氢化产物。比如在式 14.19 所示的例子中，氨基通过氮的自发的快速翻转在 *R*、*S* 构型间迅速转换。因此，两种不同的催化剂就会产生两种顺式或反式的不同 DKR 产物[24]。




(14.19)

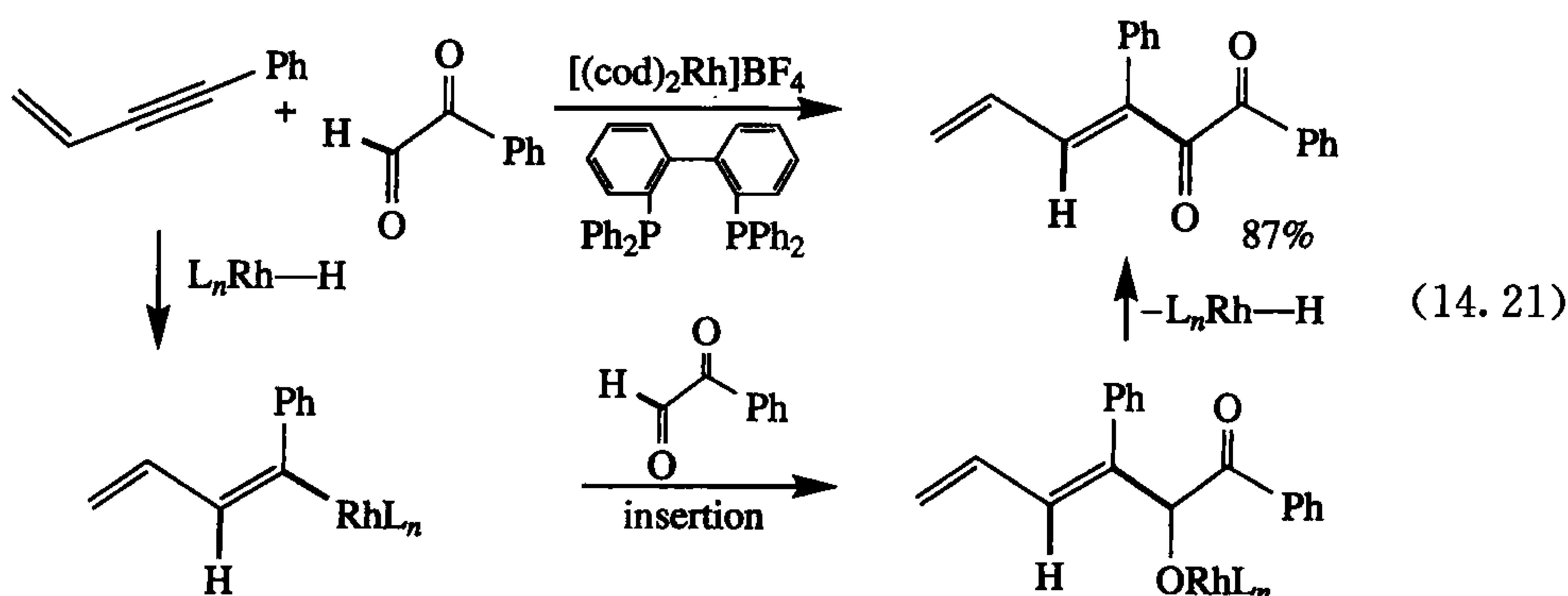
成千上万种催化剂能催化 C=C 键、C=O 键与 C=N 键的不对称氢化(参见

9.2 节)。例如式 14.8 所示的例子[25],Noyori 催化剂就被认为是通过 9.2 节的外层(outer-sphere)机理将金属上的 $H^-$ 转移到羰基碳上,而将氨基配体上的 $H^+$ 转移到羰基氧上的,该过程中羰基并不和金属直接配位。




(14.20)

式 14.21 是一个对氢化反应中间体的捕获反应的有趣组合[26a]。$[Rh(cod)_2]^+$ 前体很容易与螯合的不对称膦配体反应,生成大家认为的真正催化剂前体$[Rh(cod)(BINAP)]^+$。令人惊奇的是偶联路径占据了绝对的主导。由于偶联后的中间体 Rh(III)不太可能发生氧化加成,氢化一步最有可能通过二氢配合物将一个质子转移到碱性烷氧基配体上(见 6.6 节),然后生成的 Rh(III)烯基氢化物将发生还原消除反应得到最终产物并使催化剂 Rh(I)再生。该反应其他可能的反应机理也有报道[26b]。

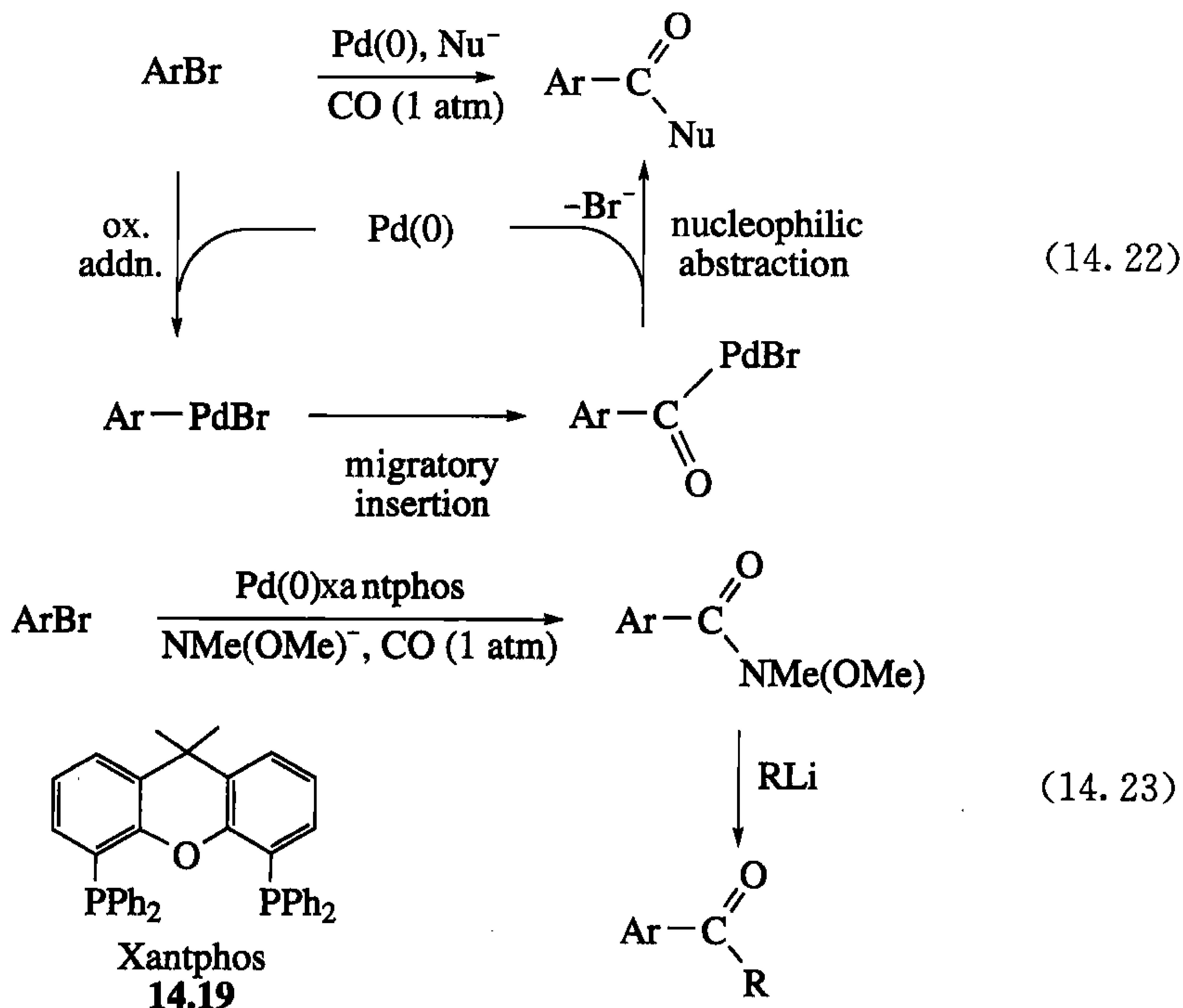



(14.21)

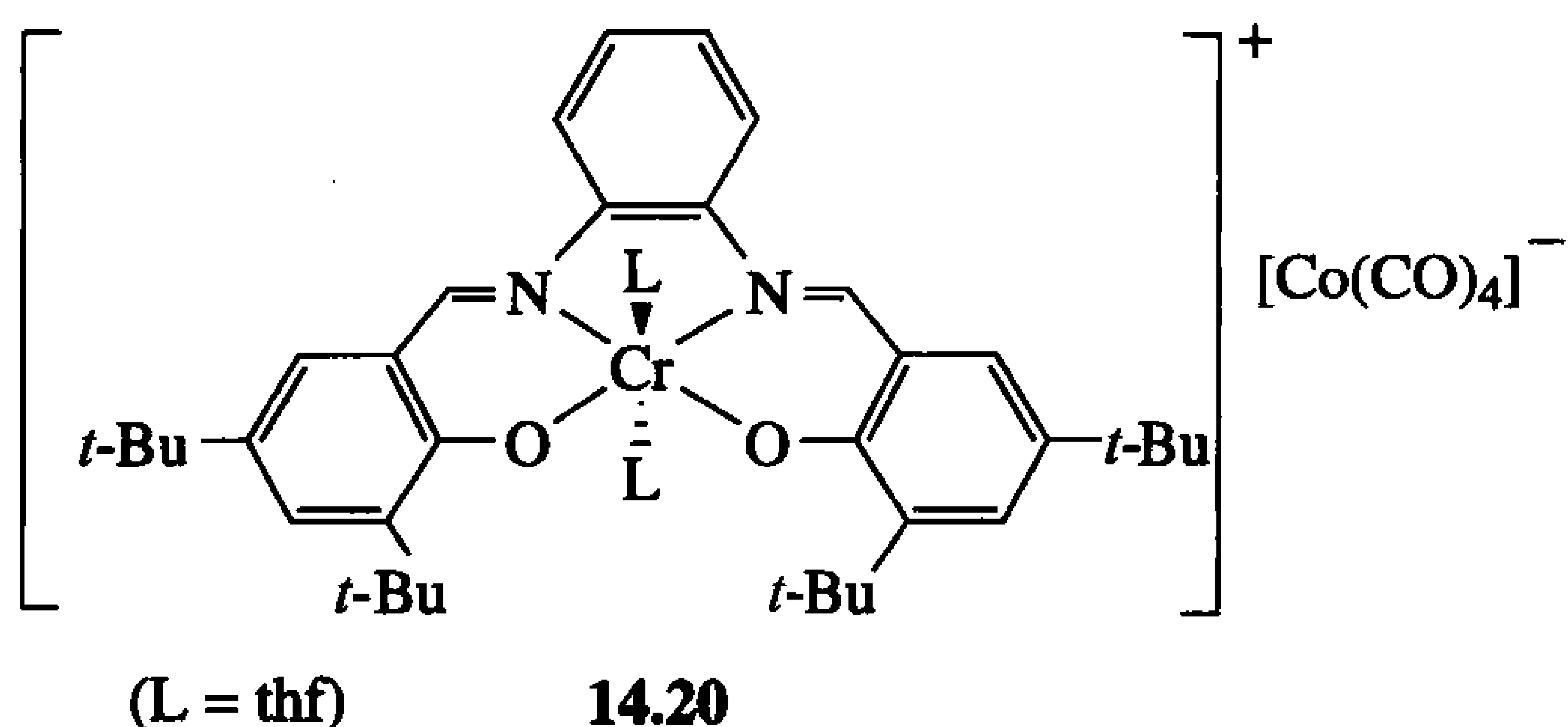
## 14.5 羰基化反应

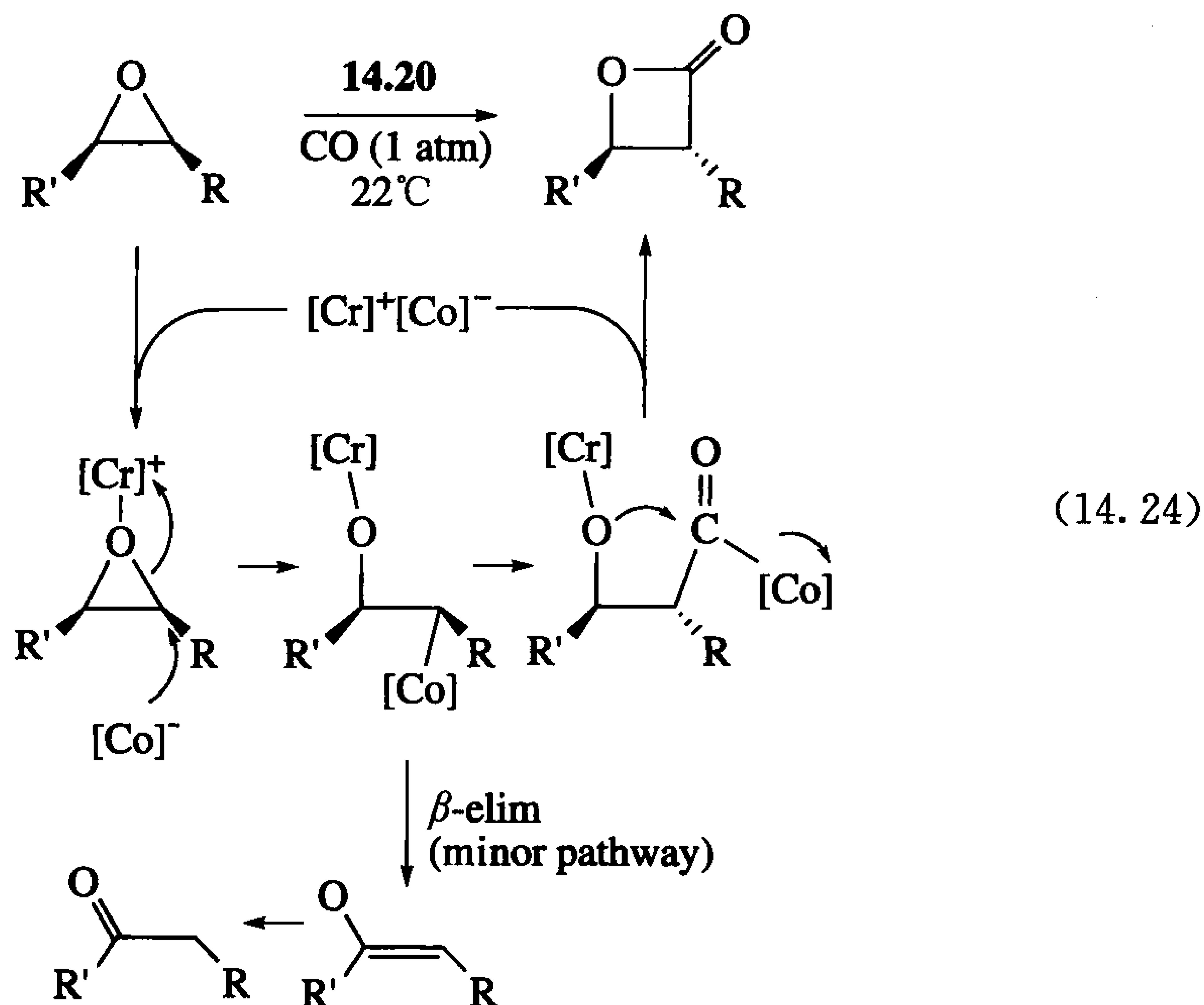
羰基化反应包含了一系列转化反应,包括氢甲酰化反应(见 9.3 节)、Reppe 反应(见 12.3 节)以及 Monsanto 过程(见 12.3 节)。各种类型的钯催化芳基卤、亲核试剂与 CO 的三组分羰基化反应已经被证明可用于合成各种结构类型(式 14.22)。反应由卤化物对钯的氧化加成开始,随后 CO 插入产生 Pd(II)酰基,发生亲核试剂对酰基的亲核攫取[Buchwald[27]用该反应合成了 Weinreb 酰胺,ArCO-NMe(OMe)]。式 14.23 中的反应当利用大咬角(110°)的二膦配体 Xantphos (**14.19**)时能获得高的产率。Weinreb 酰胺由于能与 RLi 或 RMgBr 反应生成 Ar-

COR,因此可以用于酮的合成。还有一类羰基化反应是氢酯化反应[28],此时亲核试剂是醇,产物是酯。

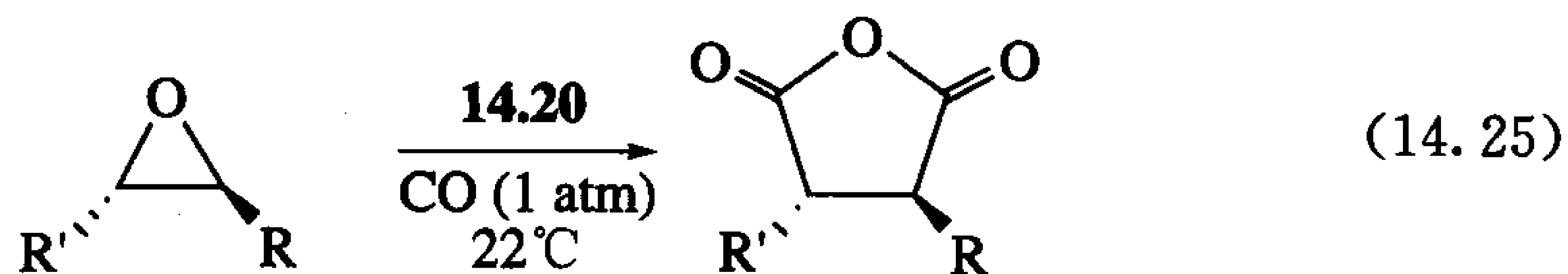



羰基化反应通常需要在高压条件下进行,并使用特殊的高压装置。因此,人们就希望避免使用一氧化碳或者至少是在一个大气压下进行反应。Coates[29]就将Cr/Co 催化剂(**14.20**)应用到环氧化合物的羰基化反应中并以此来合成$\beta$-内酯(式12.24)。在这个较特殊的反应中两种过渡金属分别起不同的作用。硬的 Cr(III) Salen 盐阳离子起到 Lewis 酸的作用,协助软的 $Co(CO)_4$ 阴离子对底物环氧化合物的碳原子进行亲核进攻,反应中心的立体化学发生反转。双金属能够起协同作用是因为在有机溶剂中有机金属盐倾向于形成离子对,从而在溶液中彼此能够紧密结合。反应先是发生一个迁移插入,然后烷氧基负离子再对新形成的羰基官能团进攻(亲核攫取,8.3 节中式 8.22 与式 8.23),最后发生闭环并再生催化剂。如果烷基含有$\beta$氢原子,那么反应中间体就有可能发生$\beta$消除得到烯醇化合物,并最终转化为酮。可能因为中间体烷基是以 $RCo(CO)_4$ 的形式存在的,因此它是一个次要的反应途径。作为一个 18 电子体,它必须失去一个 CO 以产生$\beta$消除所需的 2e 空位,然而很明显在过量一氧化碳存在下这是不会发生的。在进一步深入研究反应机理后发现,用类似的盐做催化剂,铝(III)卟啉作为 Lewis 酸,通过二次 CO 插入可以合成酸酐,这是一个很有用的发现(式 12.25)[30]。



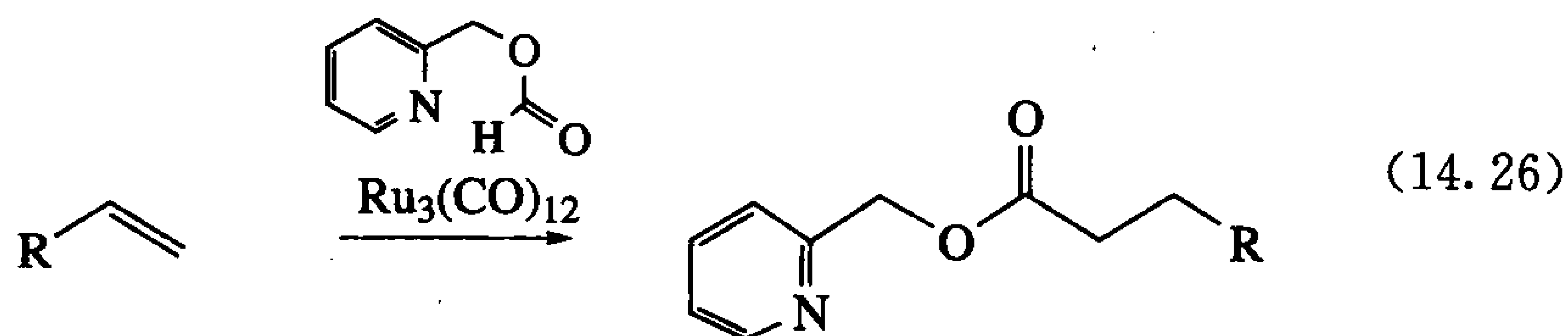

(14. 24)



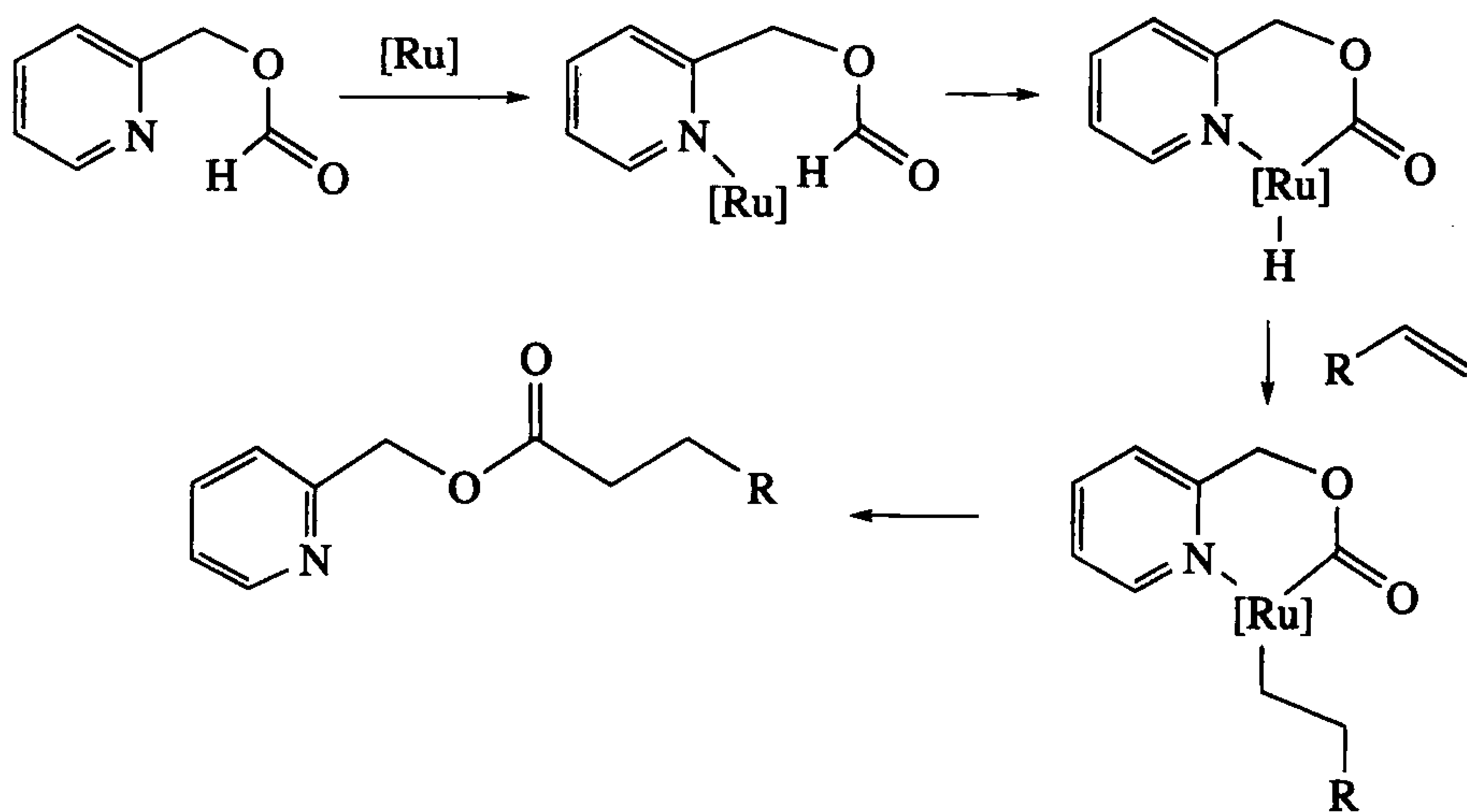

(14. 25)

传统的烯烃氢酯化反应是一个用钯催化剂催化烯烃 $RCH=CH_2$、CO 与醇 R′OH三种组分合成 $RCH_2CH_2COOR'$的反应。钯氢中间体依次经历烯烃插入、CO 插入以及酰基的亲核攫取后得到产物酯并使催化剂再生。此反应在合成中应用较少，部分是由于需要使用高压 CO 以及有毒气体所致。为了避免使用 CO，可以使用甲酸酯进行氢酯化反应，反应是通过甲酸酯 ROOC—H 键对烯烃 C=C 双键的加成来进行氢酯基化的，然而该反应却没有实用性，直到人们通过引入吡啶辅基为 CH 活化步骤提供螯合协助[31a]。在式 14. 26 与式 14. 27 中，反应主要生成线

形产物。当用 $Ru_3(CO)_{12}$催化反应时反应变得很有用，如可用于 spirastrellolide A 片段的合成[31b]。

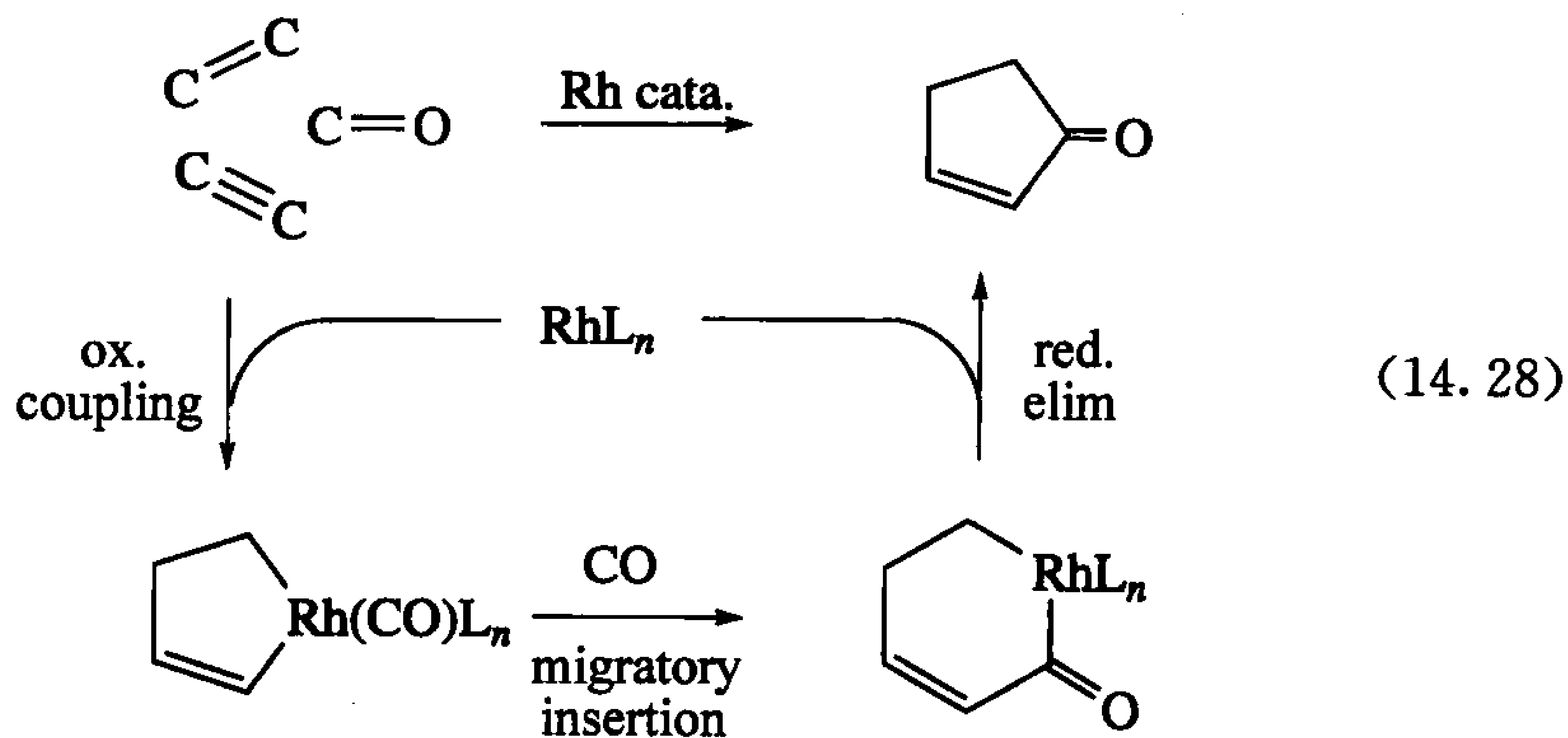



(14.26)

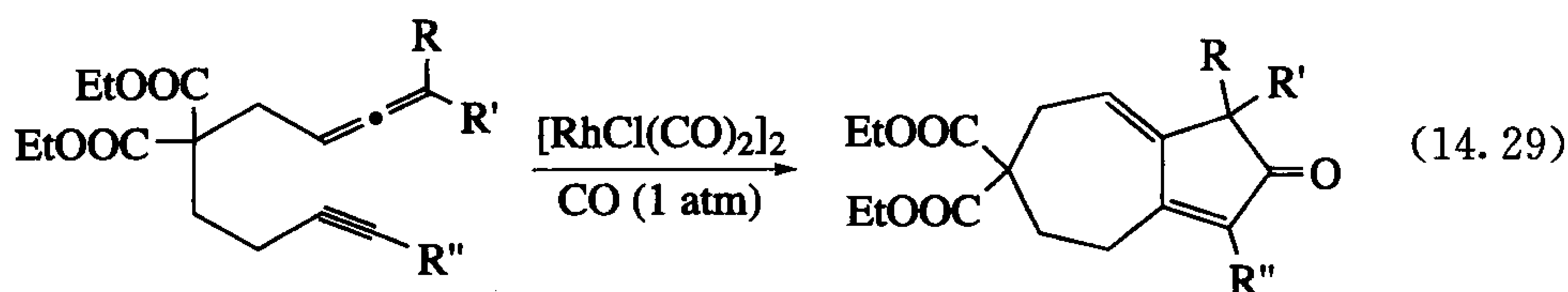



(14.27)

在 Pauson-Khand 反应中，两个相邻的碳碳重键——一个双键、一个叁键以及一分子 CO 反应生成了环戊烯酮(式 14.28)。最初该反应采用计量的钴，目前则广泛采用催化量的铑。式 14.29 是该反应在一种新抗生素 Guanacastepene A 碳骨架的合成中的应用[32]。




(14.28)

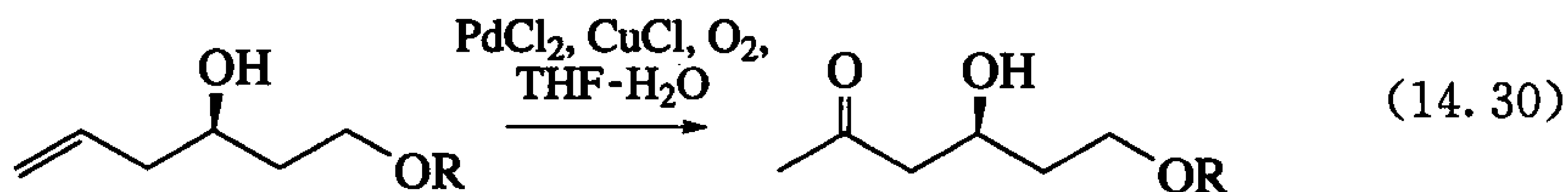



(14.29)

在羰基化反应应用于聚合物合成中，很多 Pd(II)阳离子配合物如[Pd(dipy)Me(CO)[$BAr_4^F$]可以将乙烯与 CO 的混合物完美地转化为均聚物$\leftarrow$CO—$CH_2$—$CH_2\rightarrow_n$，其中羰基可顺利进行连续官能化反应。反应机理包括将 CO 与乙烯交替有序地插入不断增长的链中。为了达到有序的交替，烷基必须选择 CO 的插入，而酰基必须选择乙烯的插入[33]。人们发现，CO 的多次插入在能量上是不利的(见 7.1 节)，而乙烯的多重插入在 Zr(IV)存在且没有 CO 竞争的情况下是可以的(见 12.2 节)。如同预期的那样，如果发生交替插入，CO 对 Pd-烷基插入的反应能垒是最低的(15 kcal/mol)，其次是乙烯对 Pd-酰基的插入(17 kcal/mol)，最后才是乙烯对于 Pd-烷基的插入(19 kcal/mol)。

## 14.6 氧 化 反 应

金属有机化合物的特点倾向于低价态、具还原性而非高价态、具氧化性，因此在催化反应中能使有机底物被净还原。Wacker 反应就是一个真实的例子，其氧化过程是通过低价金属有机中间体实现的。此反应的详细机理见 8.2 节，包括将对烯基的亲核进攻选择性的氧化成甲基酮。式 14.30 是该反应在合成 tarchonanthuslactone 中的应用[34]。




(14.30)

氧化反应常见的过渡金属催化剂通常是含有硬的供电子 *N*-配体或 *O*-配体的配合物，以和对应的高价硬金属相匹配。尽管从技术上来说，它们并不是金属有机化合物，然而它们在反应过程中与有机分子中的碳原子有相互作用。

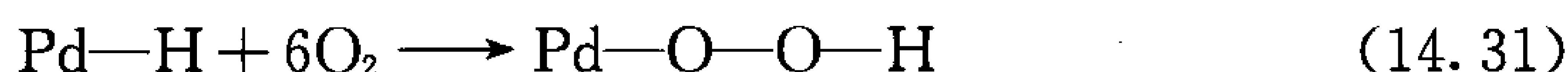
氧化反应需要一个化学计量的一级氧化剂把催化剂氧化到它的氧化态形式。在氧化底物时，催化剂被还原，此时需要有另外 1 当量的一级氧化剂再次将其氧化以便进行下一轮的催化循环。

最理想的氧化剂必须兼具价格便宜与原子经济性等优点。例如，$O_2$来源于空气；$H_2O_2$便宜，副产物也只有水；*t*-BuOOH 可由空气与异丁烷合成，然而这些氧化剂都很难被应用。$O_2$是 4e 氧化剂，因此与通常的氧化还原为 1e 或者 2e 的金属配合物并不相匹配。*t*-BuOOH 由于倾向于自由基历程，通常会导致催化的选择性

较低。

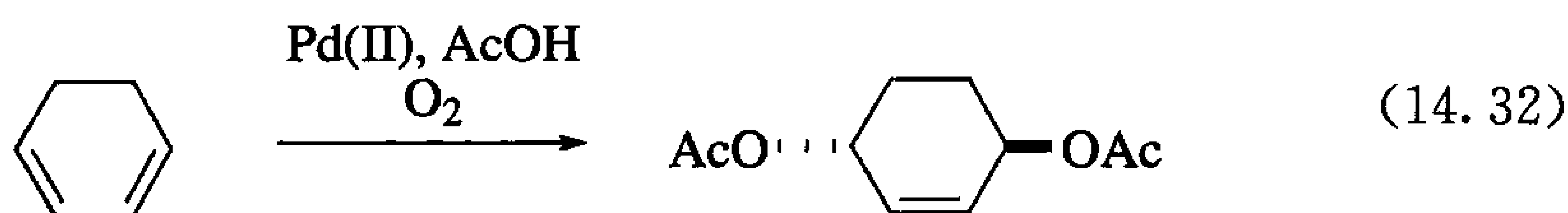
Stahl[35]阐明了一系列钯催化剂是如何利用空气作为初始氧化剂的。当 Pd(0)催化剂被氧化为 Pd(II)时，空气中的 $O_2$作为氧化剂发生 2e 的还原得到 $H_2O_2$。而 $H_2O_2$同样可以作为 2e 氧化剂参与下一个催化循环或在金属催化下发生歧化反应生成 $H_2O+0.5O_2$。最初 $O_2$对 Pd(0)的氧化似乎是通过形成 $\eta^2$过氧化 Pd(II)中间体而发生的。

例如在 80℃下，$Pd(OAc)_2$/吡啶在甲苯中可以通过空气将醇 $R_2CHOH$ 氧化为 $R_2C=O$，反应经过醇负离子中间体的 $\beta$ 消除，而后生成的钯氢化物被空气氧化，最后一步可能是通过 $O_2$插入到 Pd—H 键后进行再质子化生成 $H_2O_2$。



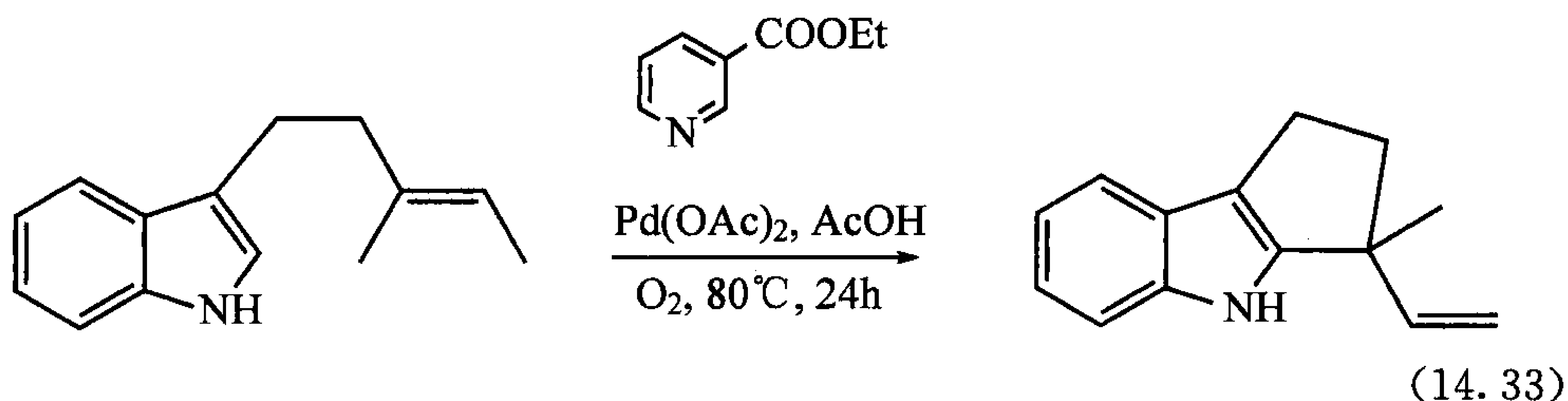
$$Pd—H + 6O_2 \longrightarrow Pd—O—O—H \qquad (14.31)$$

用天然产物(—)-金雀花素(sparteine)作为螯合 *N*-配体，可实现不对称钯催化 PhCH(OH)Me 的动力学拆分，其$k_{rel}$高达 25。在亲核试剂对二烯的氧化 1,4-加成的反应中，Bäckvall[36]得到了良好立体化学控制的产物。利用二氢醌/苯醌作为钯催化反应的氧化还原试剂组合体时，可以利用空气作为初始氧化剂。




(14.32)

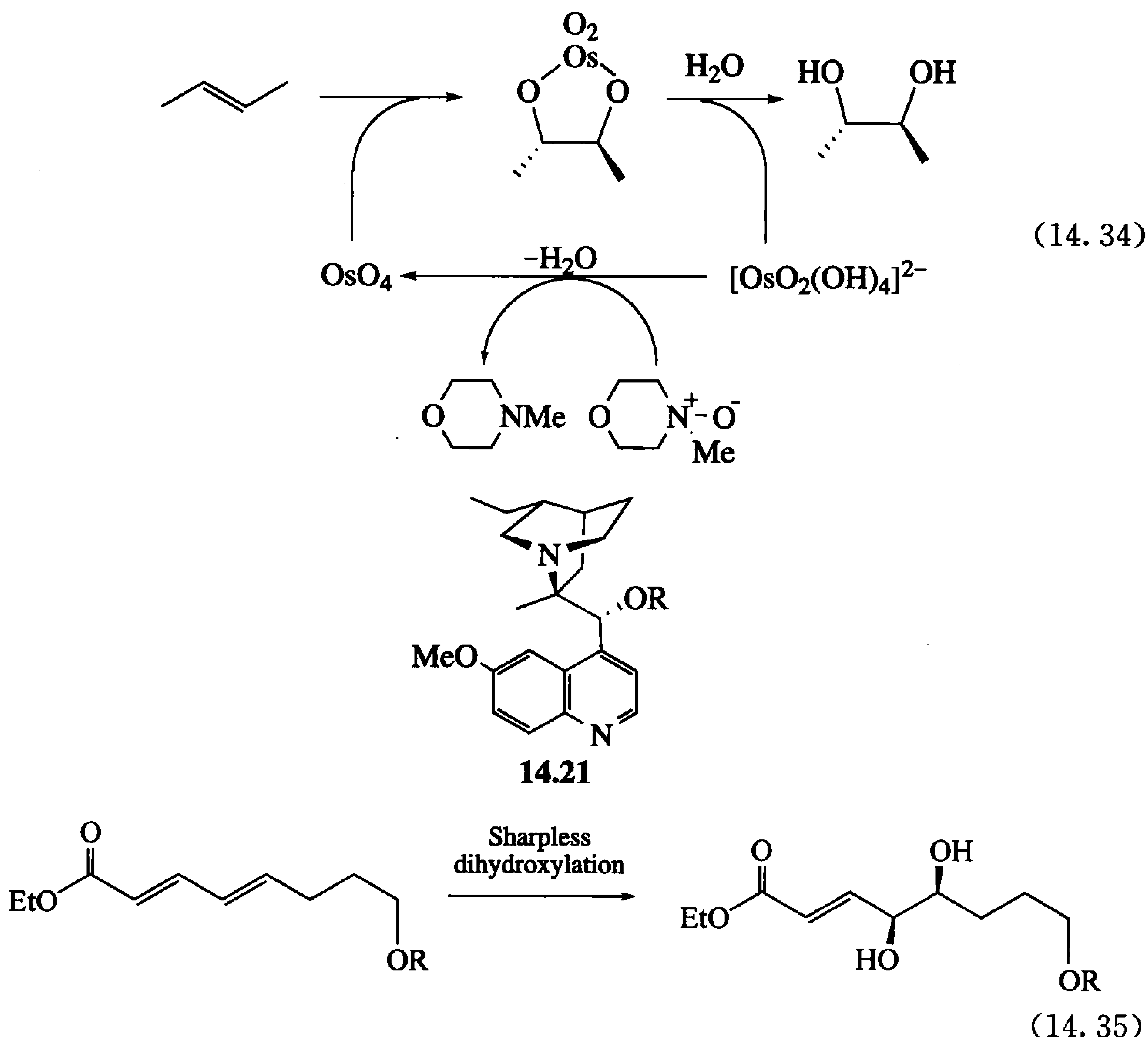
Ferreira 与 Stolz[37]报道了一个使用 $O_2$作为初始氧化剂的钯催化氧化闭环反应(式 14.33)。此反应可能是先活化吲哚环上的 CH[38]，随后经过碳碳双键的插入并发生 $\beta$ 消除，最后再对生成的钯氢化物进行再次氧化以再生催化剂。




(14.33)

四氧化锇长久以来被认为是通过形成环状中间体二醇盐将烯烃转化为 1,2-二醇的(式 14.34)。机理是 O=Os=O 基团对 C=C 双键的直接氧化加成[39]。锇是一种非常昂贵的金属，更为经济高效的方法就是以 *N*-甲基吗啉-*N*-氧化物作为初始氧化剂并使用催化量的锇。在底物被氧化后，$OsO_4$被还原成 Os(IV)，而化学计量的 *N*-甲基吗啉-*N*-氧化物则可再生 $OsO_4$。在 Sharpless 锇催化[40]中，金属中心锇被手性配体修饰以进行不对称双羟基化反应。如 **14.21** 中的金鸡纳霜生物碱的两个对映异构体，都可以通过与烷基相连的氮原子与锇配位。式 14.35 所示的例子[41]来源于 Apicularen A 的合成，离吸电子酯基较远的碳碳双键的亲核性较

强，优先被转化，而这与高价试剂如 $OsO_4$ 的亲电特点是相符的。




(14.34)

(14.35)

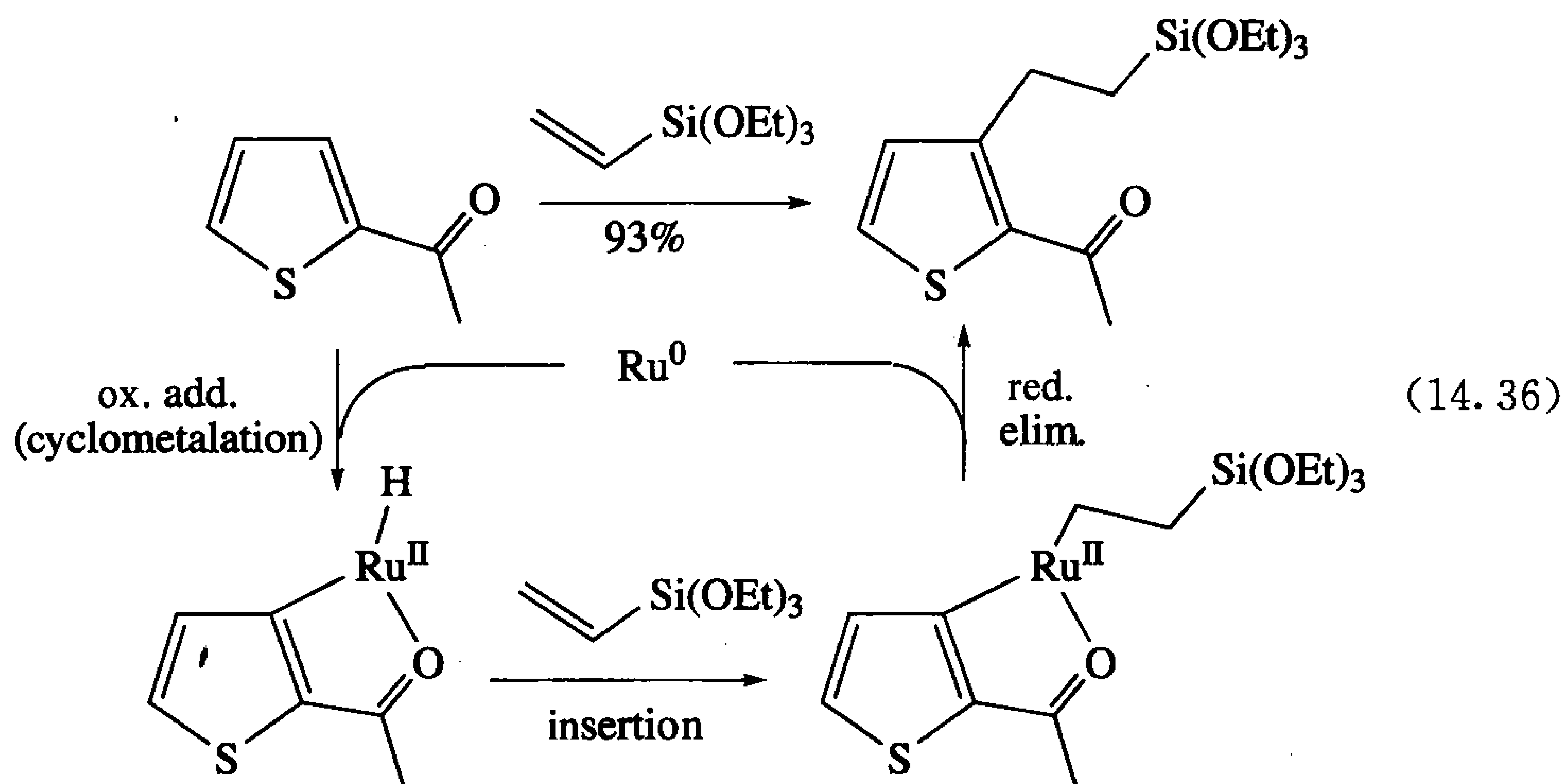
以 $H_2O_2$ 水溶液作为初始氧化剂，高价金属有机物 $MeReO_3$ 作为催化剂，实现碳碳双键的催化环氧化反应也是可能的[42]。$H_2O_2$ 是最便宜的氧化剂之一，因此该反应可用于工业化生产。吡啶在反应中非常重要，作为配体既可加速催化反应，也能稳定催化剂避免其分解，同时它也是一种碱，可以除去体系中能使产物发生开环的酸。

在 Sharpless Ti(IV)催化体系中可以进行不对称环氧化反应[43]，该体系利用 $Ti(O\textit{i}\text{-}Pr)_4$ 为金属中心，光学活性酒石酸二乙酯对映体为手性配体。许多卟啉或 Salen 的金属配合物对此反应同样有效[44]。

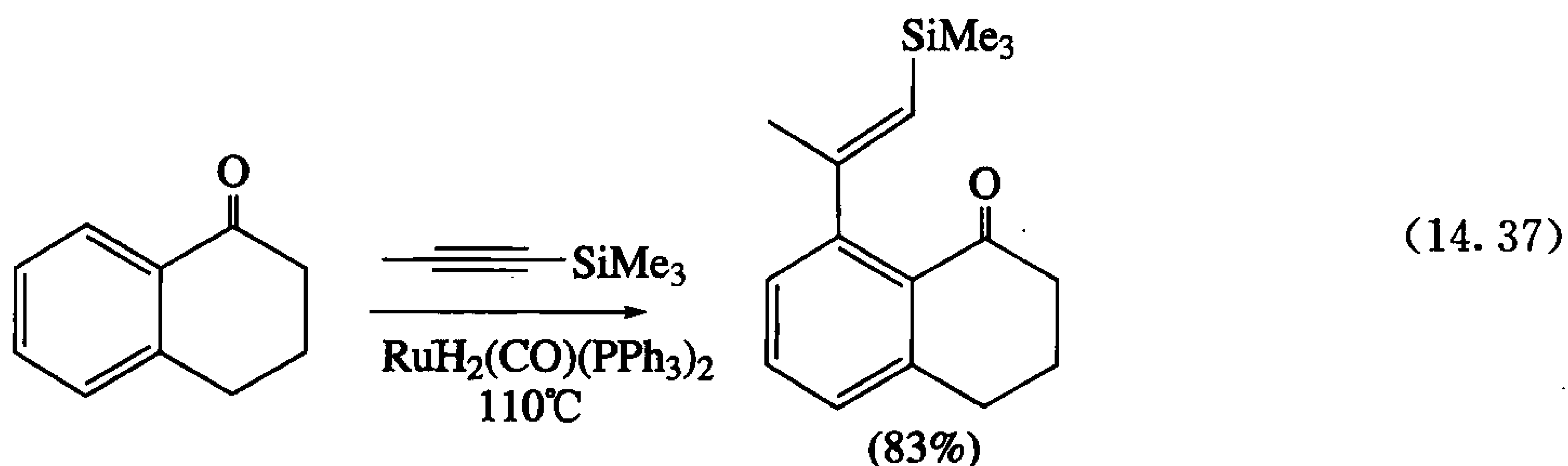
## 14.7　C—H 活化

主族元素对 C—H 活化的例子，如芳基汞化，早已为人们所熟知，但是它们一般都是作为试剂而不是催化剂参与反应，同时所用的都是一些现在要尽量避免使

用的有毒金属(如 Hg、Ti、Pb)。过渡金属的 C—H 键活化与官能化(见 12.4 节)的催化反应已经进入应用阶段,并有可能在合成中变得越来越普及[38,45]。在给定的例子中通常有多个 C—H 键可以被进攻,因此主要采用螯合控制的策略来实现所需的反应选择性。14.3 节中讨论的铑催化卡宾对 C—H 键的插入就是其中的一个例子,Murai 反应也一样,如式 14.36 所示,反应先进行环金属化,然后进行烯烃插入。最初使用的催化剂如 $RuH_2(CO)(PPh_3)_2$ 通常需要在高温下才有催化活性,而活性更高的 $Ru(H_2)H_2(CO)(PCy_3)_2$ 只需要在室温下就可以催化反应[46]。上面两种催化剂在氢化反应的起始阶段都需要将催化剂分子中的 $H_2$ 转移到烯烃上,从而将 Ru(II)还原成反应可能必需的 Ru(0)。式 14.37 中的炔烃经历了顺式插入后,得到甲基与硅烷基处于顺式的产物,同时芳香族的 C—H 是环金属化的优先反应位点。



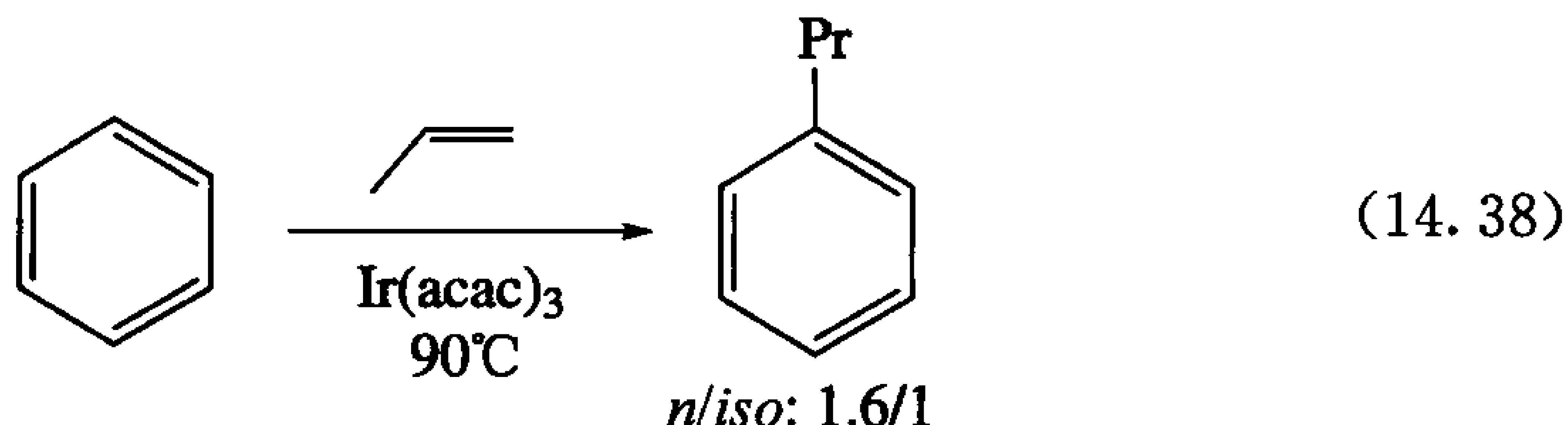

(14.36)




(14.37)

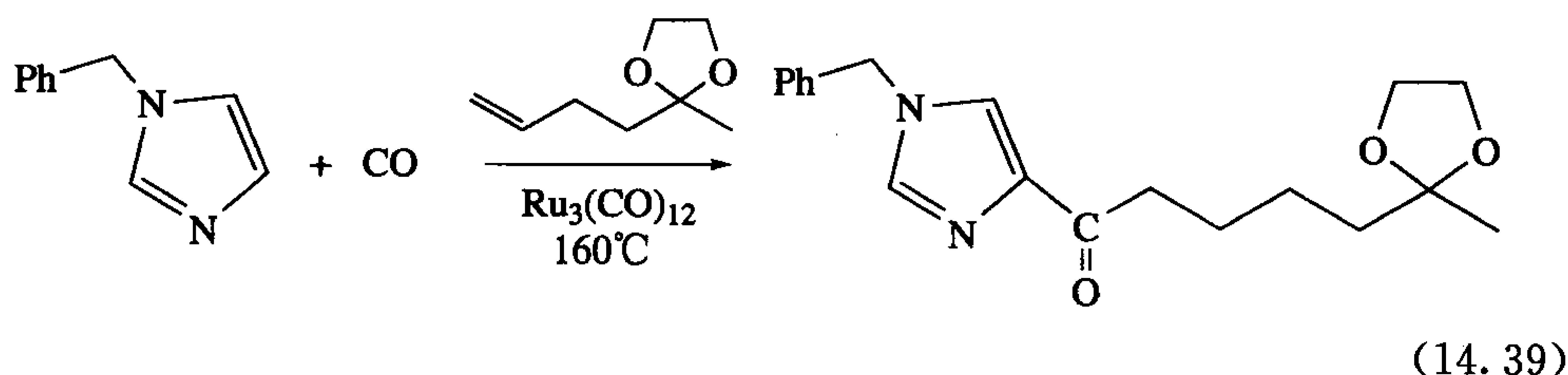
分子间反应的例子也是有的,如式 14.38 所示[47],在 $Ir(acac)_3$ 催化下苯可以被烯烃官能化。由于 Ir—H 插入烯烃是反马氏加成占主导,因此主要得到的是线形的烷烃,如由丙烯反应得到的是正丙基而不是异丙基。而传统 Friedel-Crafts 反应恰好相反,酸催化烯烃变成碳正离子,然后进攻芳香烃,因此生成的是含有支链的烷烃,比如由丙烯反应得到的是异丙基而不是正丙基。这是由于碳正离子的稳

定性顺序是叔＞仲＞伯。



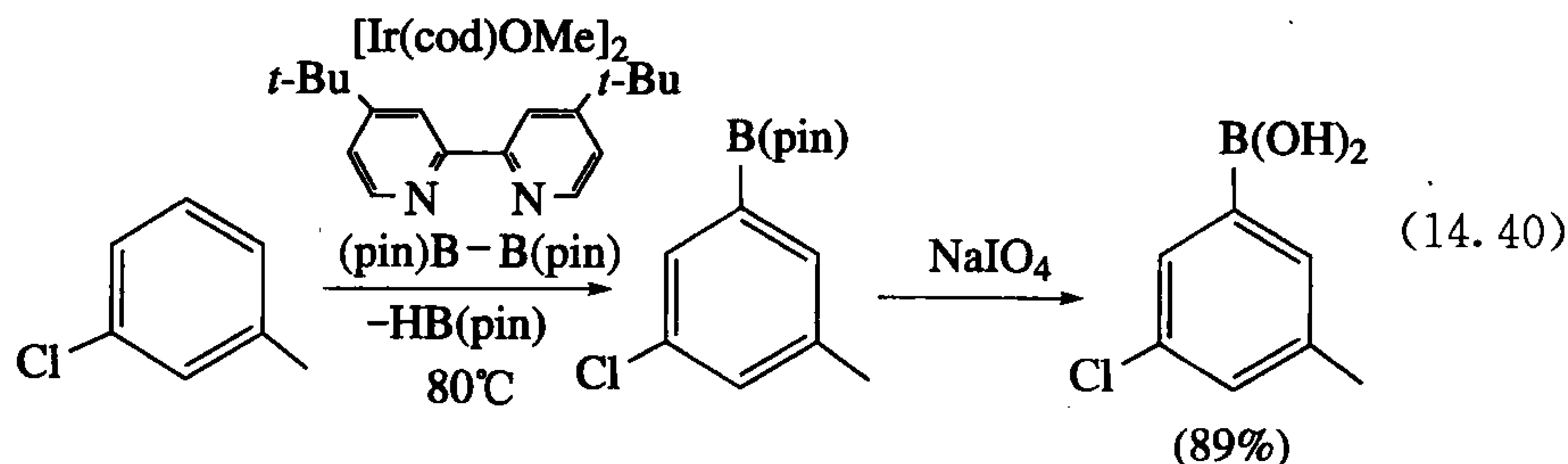

(14.38)

$Ru_3(CO)_{12}$可以催化一个类 Murai 反应，即将一个酰基引入杂芳环氮的 α 位。相比在 Murai 反应中形成简单的烷基铑，在簇合物中环金属化尤其容易发生，随后再发生一个 CO 插入，生成一个 α-酰基杂环化合物（式 14.39）[48]。




(14.39)

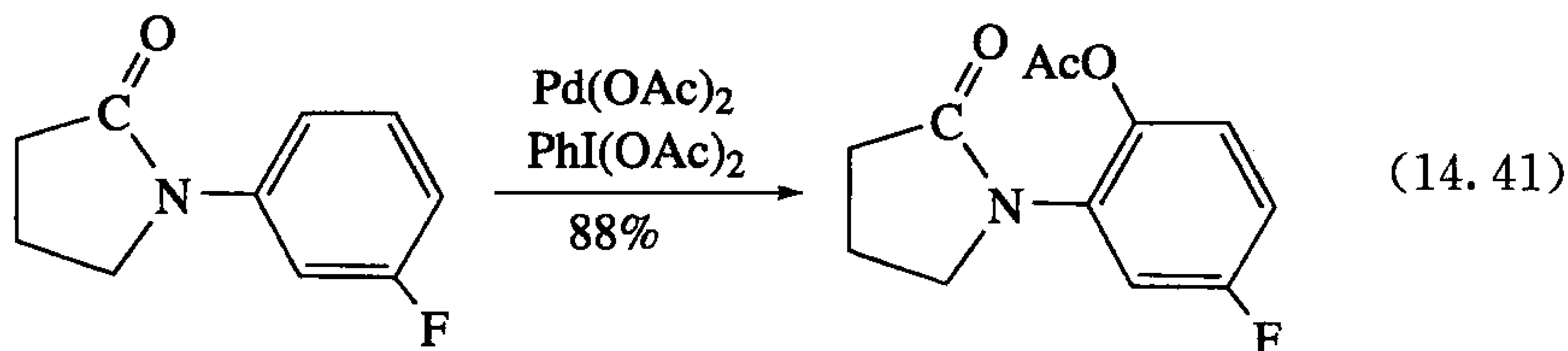
Suzuki-Miyaura 偶联反应（见 14.1 节）所需的芳基硼试剂通常是由芳基卤 ArX 通过 ArLi 或 ArMgX 与 $B(OMe)_3$反应并水解生成 $ArB(OH)_2$而得到。另一种途径是由一个双频哪醇硼试剂（pin）B—B（pin）与芳香烃直接反应，然后再进行氧化水解得到。区域化学可以通过使用如式 14.40 所示的 1，3-二取代芳香烃作为底物进行控制[49a]。在合适的条件下，甚至烷烃的 C—H 键都可以被硼烷化[49b]。



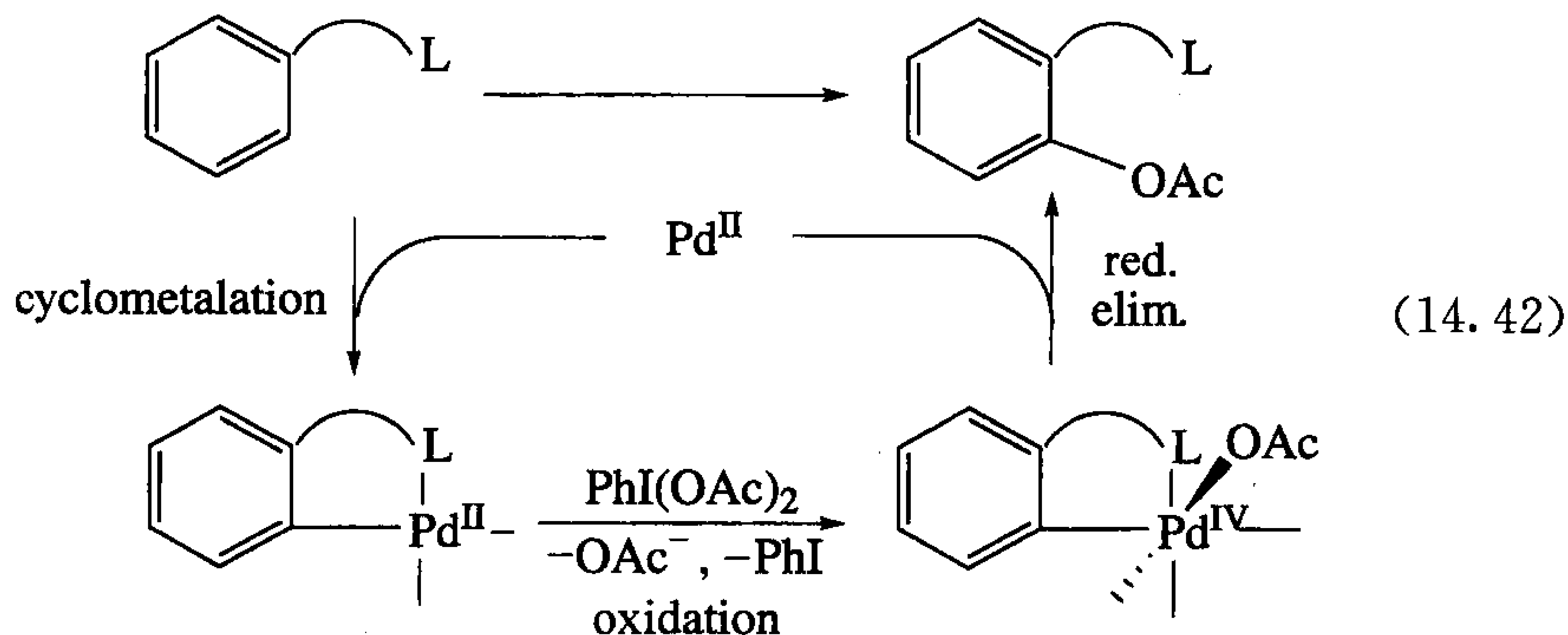

(14.40)

在很多条件下，乙酸钯（II）可以很容易地发生金属化或环金属化，反应也可以是催化的[50]。Sanford 等[51]通过切断 Pd—Ar 键来引入官能团 X，得到一系列产物 ArX，使该反应在有机合成中更加有用。例如利用一些碘（III）氧化物可实现上述合成应用，如用$PhI(OAc)_2$可以得到 ArOAc（式 14.41），用 $Ph_2I^+$ 可得到 ArPh，用 $PhICl_2$则得到 ArCl。这些氧化物是有效的 $X^+$ 提供者，一个 2e 氧化剂可以将 Pd（II）转化为Pd（IV）-X同时释放出 PhI 和 $X^-$。与钯化学中经常提到的 Pd（0）/Pd（II）催化循环一样，他建立了一个 Pd（II）/Pd（IV）的催化循环（式 14.42 与式 14.43）[52]。作为一个高价态物种，当 X 作为杂原子时，Pd（IV）中间体倾向于在较

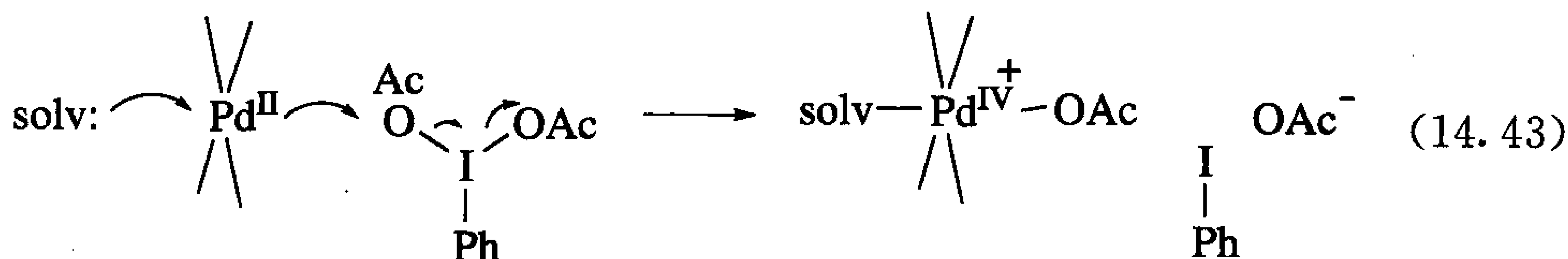
硬的 C—Pd—X→C—X 中发生还原消除反应。




(14.41)

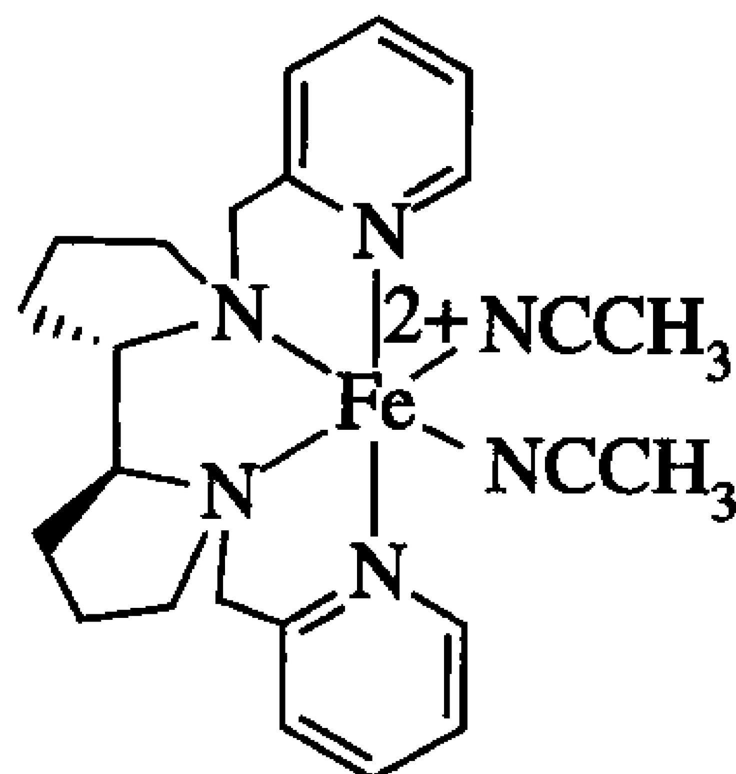



(14.42)



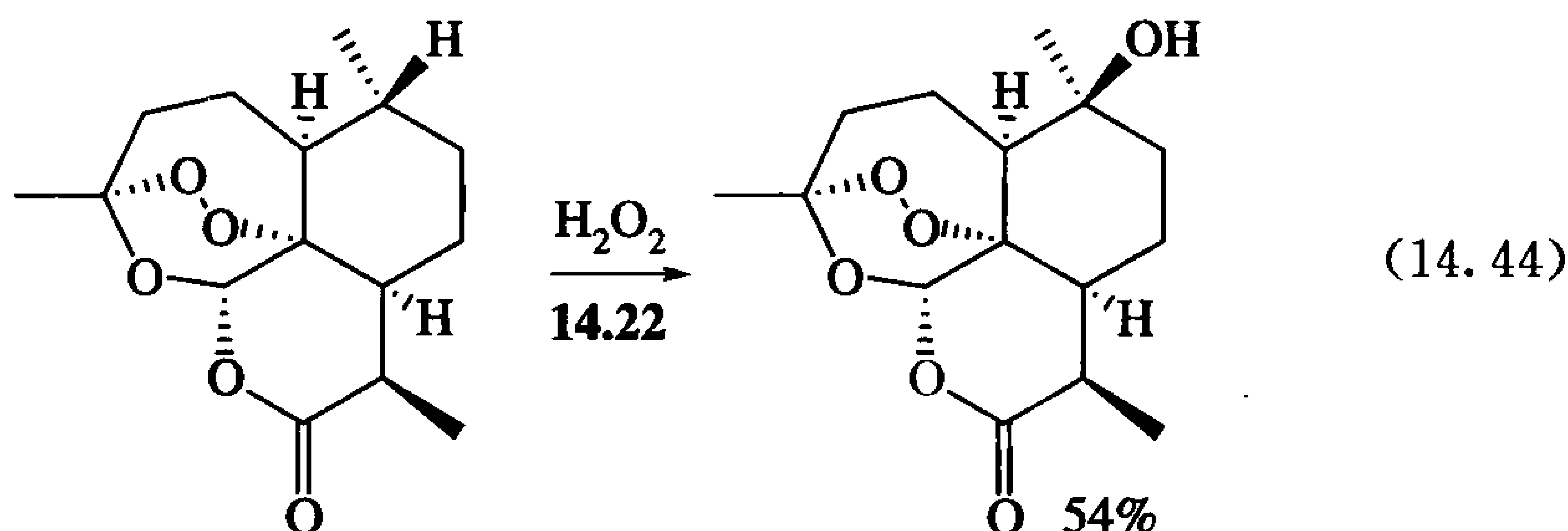

(14.43)

很多催化剂能催化 C—H 键的羟基化反应，但只有很少一部分可以被用于高度官能化的复杂有机化合物。White[53] 报道了一种铁催化剂 **14.22**，在它的催化下，反应可以使用温和、便宜的氧化剂 $H_2O_2$ 作为最终氧原子来源。在一些特定的例子中，极高的选择性归功于一系列原因的共同作用，其中有些参与反应的 C—H 键的活性高于其他类型的 C—H 键；或者该 C—H 键在空间位阻上容易被催化剂接近；催化剂也可以通过与一个反应物上原先存在的官能团成键后被引到特定的位置上，因此只有邻近的 C—H 键才能反应。式 14.44 所示的例子是该过程在合成抗疟疾中药化合物青蒿素中的应用。青蒿素是从一种广泛分布的草本植物——



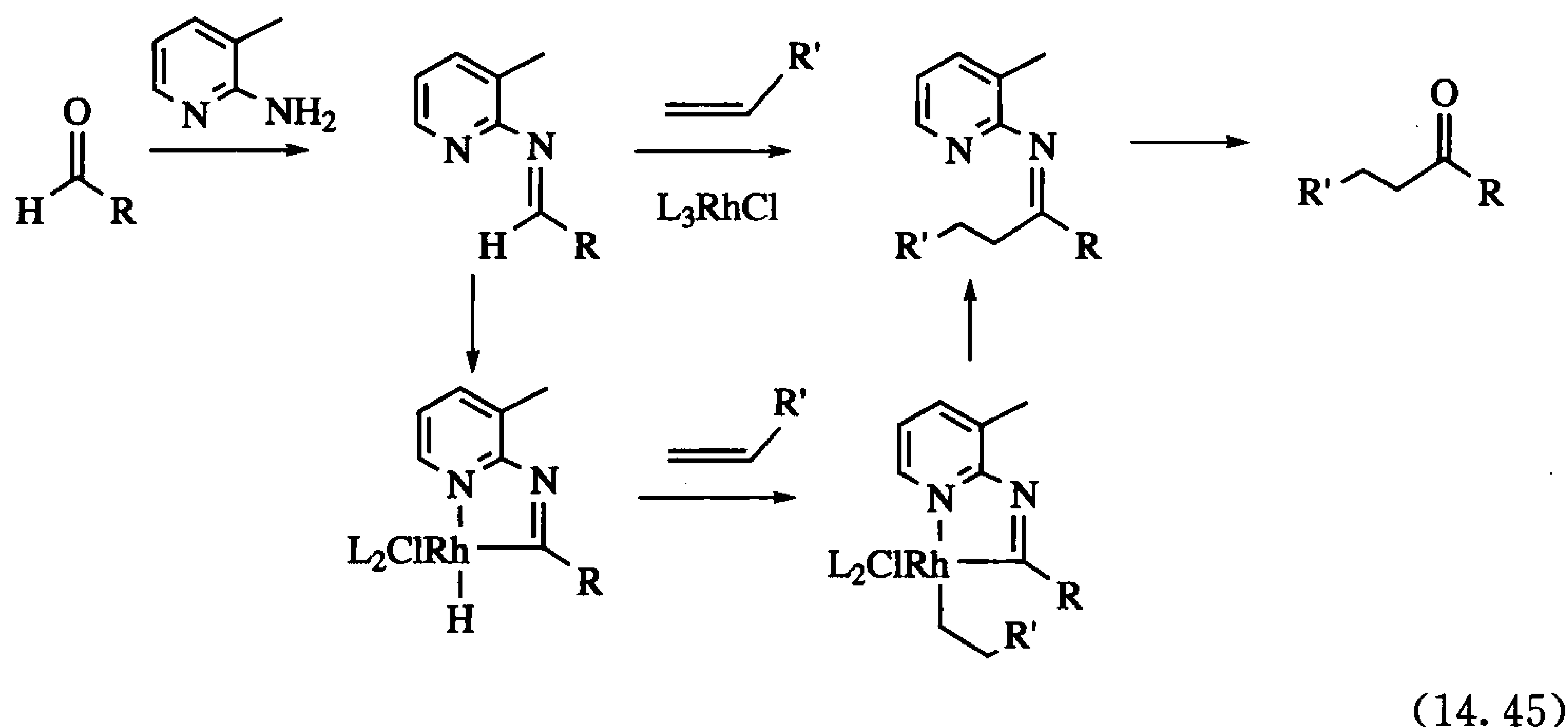

**14.22**

黄花蒿中提取的，作为一种中药已经使用了上千年。这种复杂的化合物有很多C—H键与一个脆弱的过氧官能团，然而通过这种反应可以将其有效地转变为单一产物。这说明即使对复杂分子来说，催化剂同样可以做到很高的选择性，然而对于其他例子想达到相同效果还需要做更多细致的研究。




(14.44)

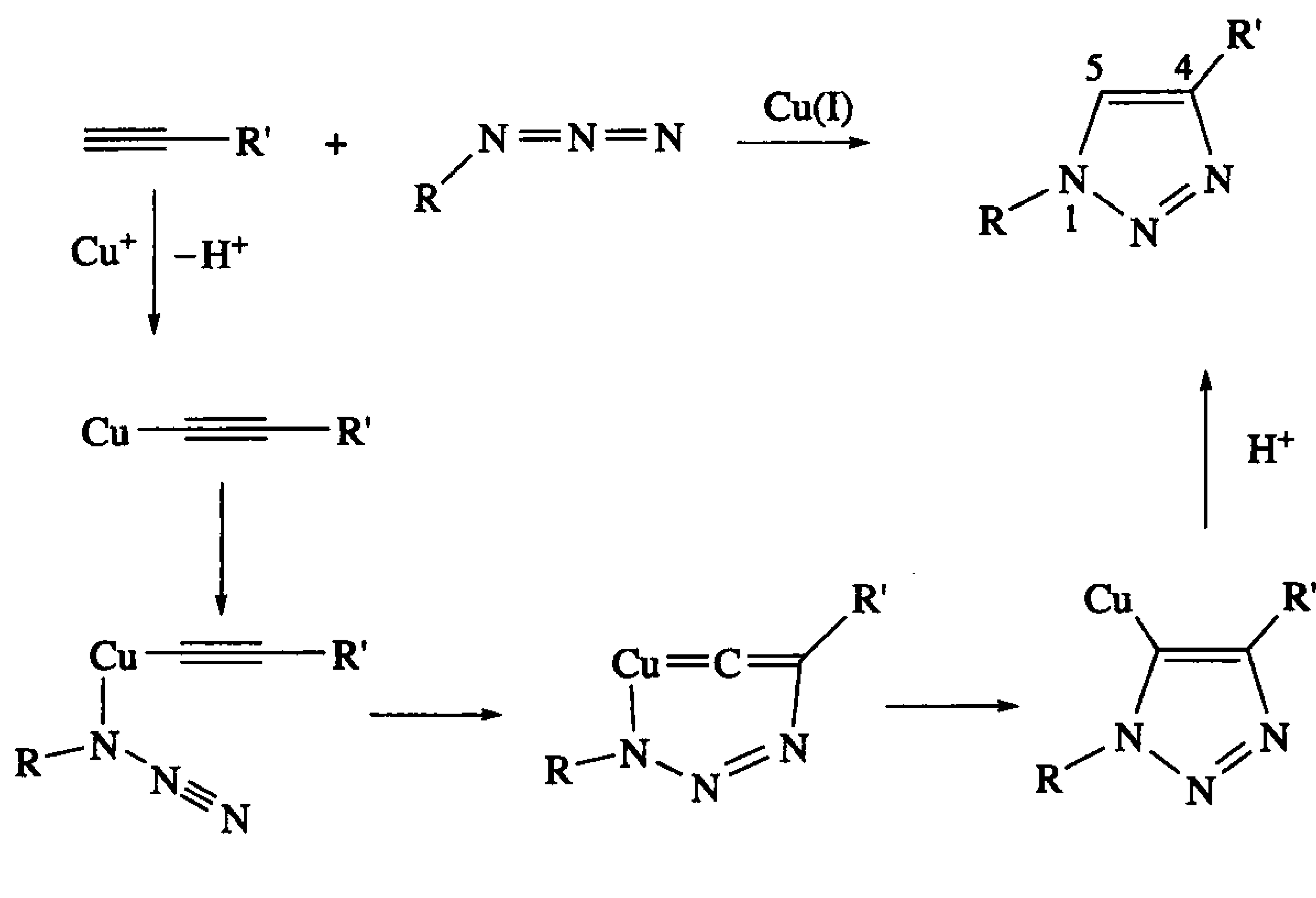
Jun[54]将一个临时螯合辅助产生的定位效应应用于C—H与C—C键的活化反应，比如式14.45所示的烯烃氢酰化反应。




(14.45)

## 14.8 点击化学

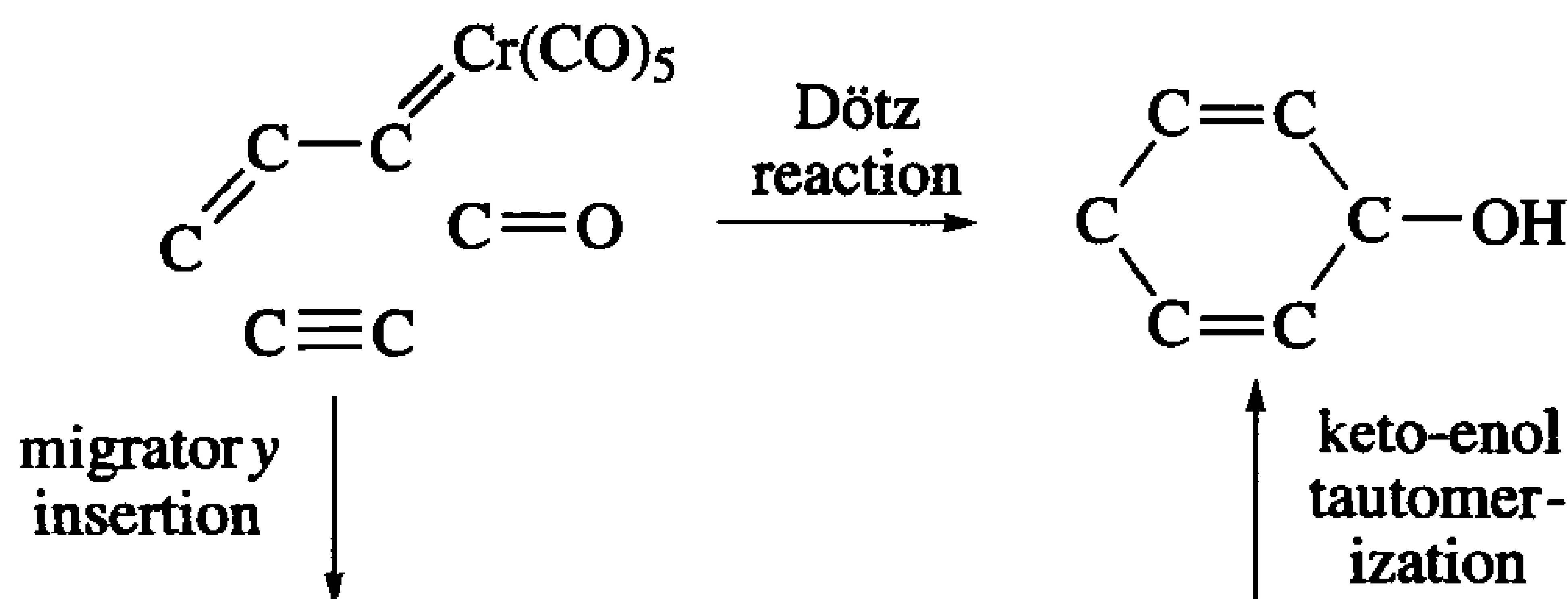
无论是在化学、生物学还是表面科学上，通常需要将两个分子碎片结合在一起。Sharpless[55a]强调利用一种快速、可靠且通用的反应——点击化学（click chemistry）——可以在室温下达到高产率与高通用性的目的。Cu(I)催化叠氮化合物与炔烃的区域选择性环加成反应已经被证明可广泛应用于将分子固定在材料表面[55b]、药物发现以及蛋白质化学[55c]等领域。式14.46给出了反应1,4-选择性的可能的解释[56]。该过程中热环化加成同样会发生，但是很慢，会产生1,4-与1,5-两种三唑区域异构体混合物。

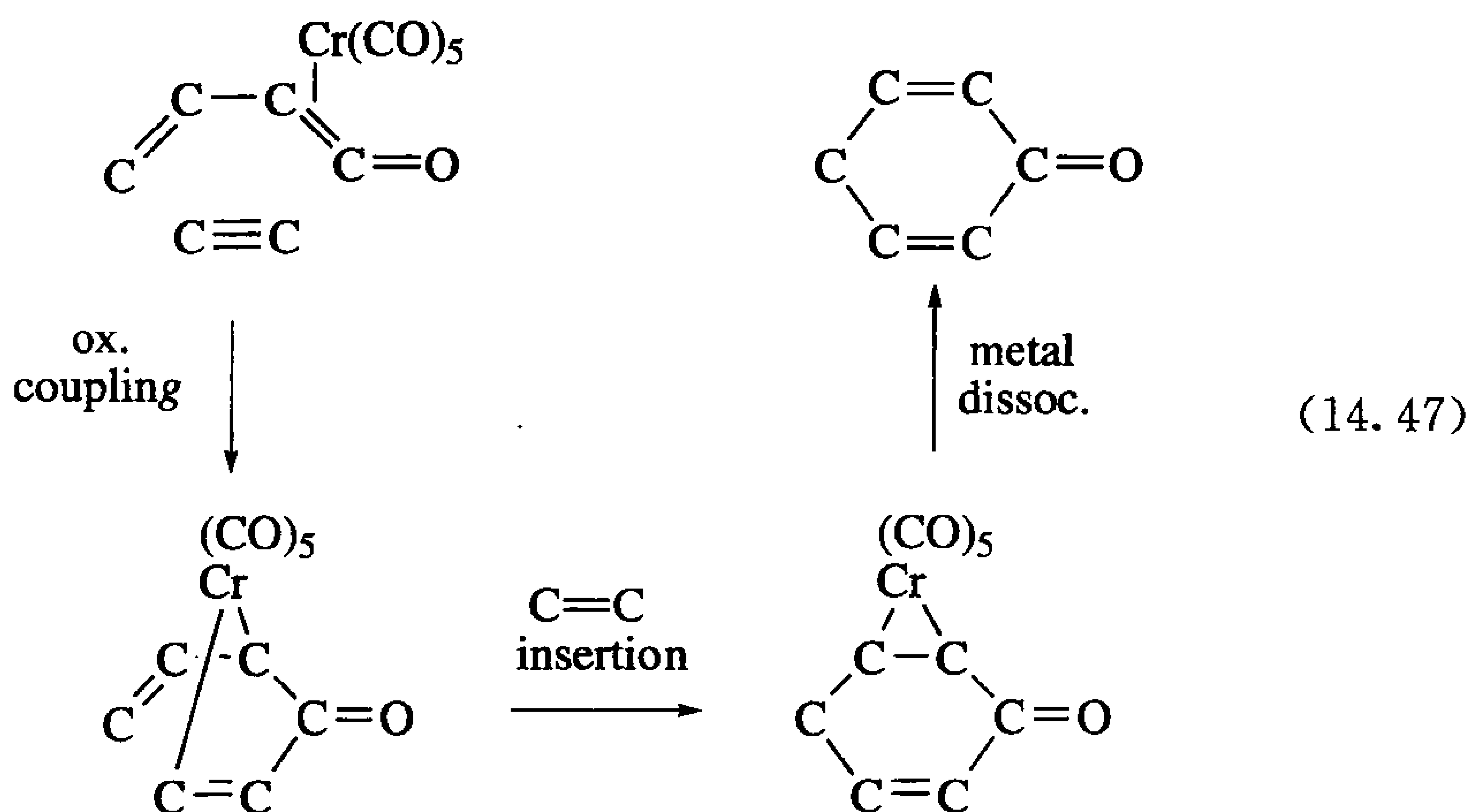



(14.46)

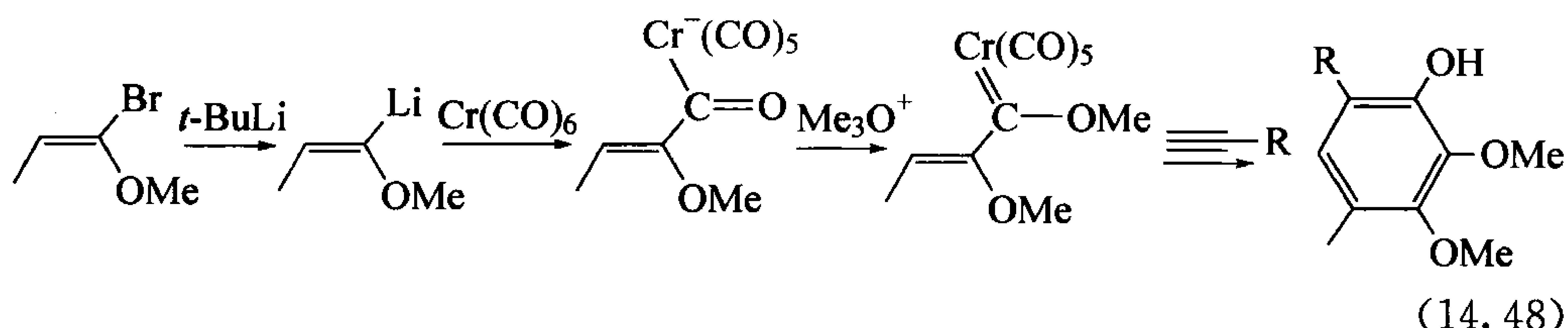
## 14.9　非催化反应

尽管催化剂有显而易见的优点，然而一些使用化学计量金属的反应依然非常有用，它们在现代合成化学中也占据了属于自己的一席之地。当然，这些金属都是非稀有金属，主要来自第一过渡周期，如 Cr、Co、Ti 等。例如，在 Dötz 反应中，烯烃、CO 与 Cr 的烯基卡宾配合物反应生成取代的苯酚（式 14.47）。一个较合理的反应机理包含了 CO 迁移插入 Cr=C 键生成烯酮，再发生氧化偶联生成一个环金属化物，之后烯烃再插入环金属物种中的金属—烯基键生成 $\pi$ 键结合的环己二烯酮，最后通过铬离去异构成苯酚。式 14.48 是该反应在 Kendomycin 的半合成中的应用[57]。起始物烯基溴通过金属—卤素交换形成烯基锂，同时生成 $t$-BuBr。该烯基锂作为亲核试剂与 $Cr(CO)_6$反应生成酰基铬五羰基配合物，随后通过酰基氧的甲基化将酰基转化为 Dötz 反应所需的烯基取代的卡宾。该卡宾与炔烃分子反应则生成取代苯酚，炔烃最初可能是和 $Cr(CO)_5$作用形成 $\pi$ 配合物的一部分，因为在此阶段反应中有空气的参与，其中 Cr 最有可能是通过氧化反应被脱下来的，从而使最初形成的酮异构成苯酚。



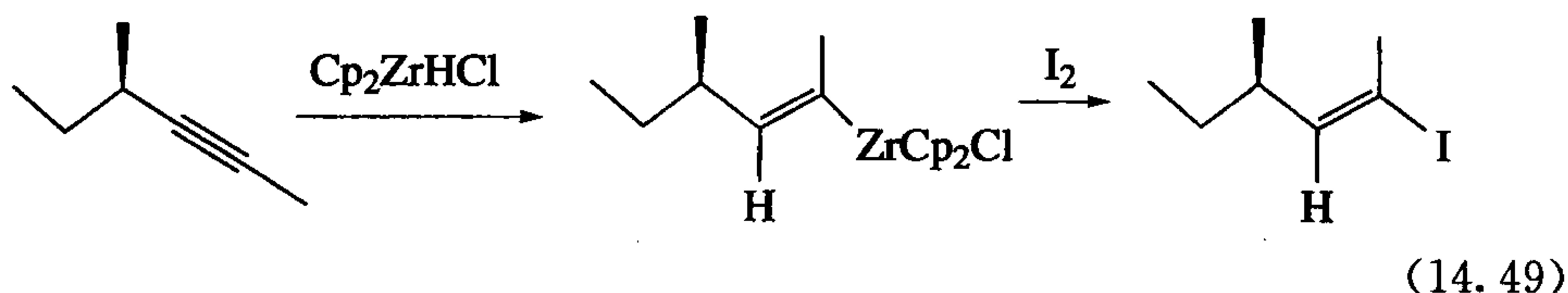



(14.47)



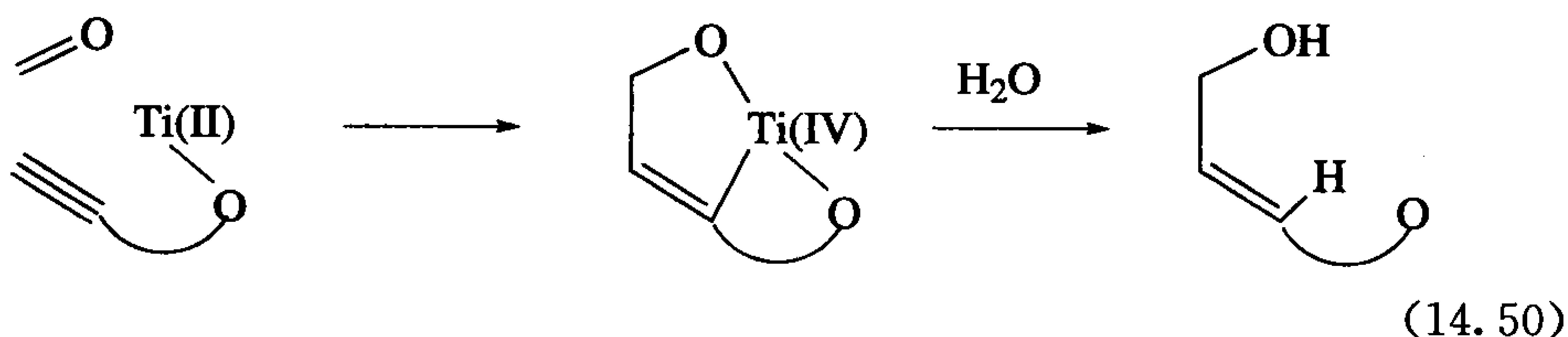

(14.48)

在氢锆化反应中，烯烃或炔烃通过反马氏规则插入到大位阻的 $d^0$ 氢化物——$Cp_2ZrHCl$ 中，由此形成的烷基锆可作为亲核试剂去进攻一个亲电体。更常见的是，此烷基通过转金属反应被转移到另一个金属上，比如 Cu(I)或 Zn(II)，产生一个新的金属有机亲核试剂[58]。在其他一些场合中 Zr 可被 $I_2$ 断裂。例如在式 14.49 中 Scyphostatin 的半合成中所需的乙烯基碘的合成[59]。炔烃顺式插入到 Zr—H 键，且锆处于空间位阻较小的一侧，最后被 $I_2$ 断裂完成整个反应，整个过程构型保持不变。



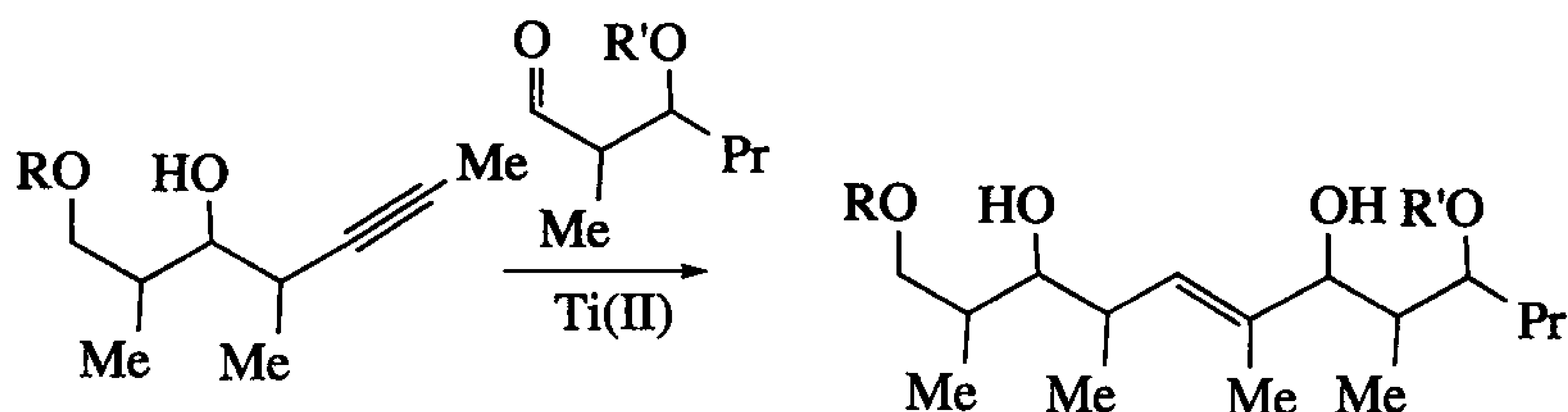

(14.49)

Ti(II)引发的炔烃与醛的氧化偶联反应(式 14.50)的区域选择性可以通过控制一端被固定的炔烃使其只能与金属在一端键合。由于 Ti(IV)产物的亲氧性，醛




(14.50)

很自然地和钛反应形成 Ti—O 键。Micalizio[60]利用炔烃上的 OH 基团能和金属相互作用从而固定炔烃的方法，合成了一系列偶联产物，如式 14.51 所示。




(14.51)

尽管作为一个 $d$ 区元素，但 Zn 具有主族元素的性质，尤其是其 $\beta$ 消除反应很慢，因此制备和使用烷基锌时并不需要考虑分解的问题。由于其活性比 RLi 和 RMgX 更低，有机锌试剂再次受到了化学界的重视[61]。有机锌试剂凭借较低的活性使其不易发生自身反应而分解，因而使得 R 基团更具官能团广泛性。通常一个 R—X 前体通过与锌粉或活化的 Riecke 锌反应生成类似于格氏试剂的 RZnX 衍生物。有机锌基可以单独使用，也可以与过渡金属盐催化剂组合使用。如果单独使用，它通常比 RLi 和 RMgX 的选择性更好，但反应速率更慢。通过添加催化剂量的金属离子，如以 CuCN 形式添加的 Cu(I)，有机锌试剂的活性和用途可以获得极大的提高和扩大。反应将 R 以转金属的形式从 Zn 转移到 Cu，形成一个铜盐中间体RCu(CN)(ZnX)，它再与底物发生反应。典型的转金属过程见图 14.1。与 Zn(II)一样，Cu(I)也不会迅速发生 $\beta$ 消除，与钯催化的交叉偶联反应不同，R 基团

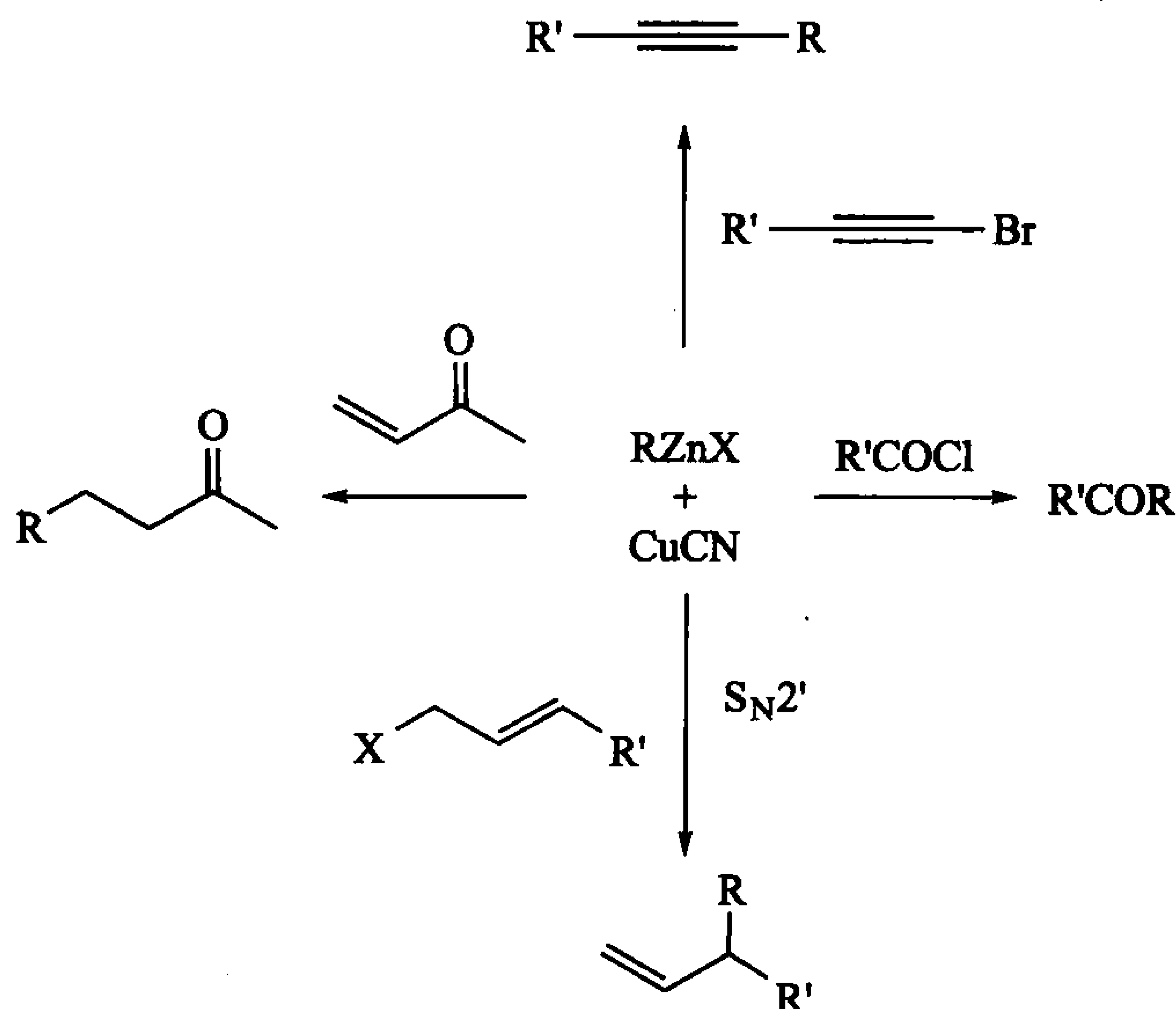



图 14.1　Cu(I)参与的有机锌反应[61]

可能含有 $\beta$ 氢原子，可以进行不对称反应[61b]。

金属有机化学在有机合成中的应用尤其是在催化上的应用发展如此之快，以至于我们可以预期将来一定会有很多新的反应不断出现和已知反应的新组合。

- 金属有机反应已经使有机合成的方式完全发生了改变。
- 绿色化学的理念将导致人们在合成中更加重视催化过程。

## 参考文献


[1] R. Robinson, *J. Chem. Soc.* **111**,762,1917.

[2] A. Eschenmoser and C. E. Wintner, *Science* **196**,1410,1997; R. B. Woodward, *Pure Appl. Chem.* **17**, 519,1968.

[3] P. Wyatt and S. Warren, *Organic Synthesis: Strategy and Control*, Wiley, Hoboken, NJ, 2007.

[4] J. A. Keith, R. J. Nielsen, J. Oxgaard, and W. A. Goddard, *J. Am. Chem. Soc.* **129**,12342,2007.

[5] D. G. Hulcoop and M. Lautens, *Org. Lett.* **9**,1761,2007.

[6] H. J. Zhang, J. Boonsombat, and A. Padwa, *Org. Lett.* **9**,279,2007.

[7] B. W. Zhao and X. Y. Lu, *Org. Lett.* **8**,5987,2006.

[8] A. Fayol, Y. Q. Fang, and M. Lautens, *Org. Lett.* **8**,4203,2006.

[9] A. F. Littke and G. C. Fu. *Angew. Chem. Int. Ed.* **41**,4176,2002.

[10] B. M. Trost, M. R. Machacek, and A. Aponick, *Acc. Chem. Res.* **39**,747,2006.

[11] B. M. Trost and Y. Shi, *J. Am. Chem. Soc.* **115**,9421,1993.

[12] S. E. Denmark and Z. Wang, *Org. Lett.* **3**,1073,2001.

[13] G. A. Molander and T. Ito, *Org. Lett.* **3**, 393, 2001; G. A. Molander and J. Ham, *Org. Lett.* **8**, 2031,2006.

[14] J.-Y. Lee and G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **125**,5616,2003.

[15] (a) B. M. Trost and K. Dogra, *Org. Lett.* **9**,861,2007; (b) E. Y. Kwang, A. Klapars, and S. L. Buchwald, *Org. Lett.* **8**,459,2002.

[16] Z. Q. Liu and J. D. Rainier, *Org. Lett.* **8**,459,2006.

[17] (a) J. S. Clark, J. Conroy, and A. J. Blake, *Org. Lett.* **8**,2091,2007; (b) S. V. Maifeld and D. Lee, *Chem. Eur. J.* **11**,6118,2005.

[18] A. Seepersaud and Y. Al-Abed, *Org. Lett.* **1**,1463,1999.

[19] M. P. Doyle, M. A. Mckervey, and T. Ye, *Modern Catalytic Methods for Organic Synthesis with Diazo Compunds*, Wiley, New York, 1998. M. P. Doyle and D. C. Forbes, *Chem. Rev.* **98**,911,1998.

[20] T. Ye, C. F. Garcia, and M. A. Mckervey, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1**,1373,1995.

[21] K. W. Fiori and J. Du. Bois, *J. Am. Chem.* Soc. **129**,562,2007.

[22] Z. L. Song and R. P. Hsung, *Org. Lett.* **9**,2199,2007.

[23] E. Vedejs and M. Jure, *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**,3974,2005.

[24] K. Makino, M. Iwasaki, and Y. Hamada, *Org. Lett.* **8**,4573,2006.

[25] T. Ohkuma, K. Tsutsumi, N. Utsumi, R. Noyoi, and K. Murata, *Org, Lett.* **9**,255,2007.

[26] (a) C. W. Cho and M. J. Krische, *Org. Lett.* **8**,3873,2006. (b) H. Y. Jang and M. J. Krische, *Acc. Chem. Res.* **37**,653,2004.

[27] J. R. Martinelli, D. M. M. Freckmann, and S. L. Buchwald, *Org. Lett.* **8**, 4843, 2006.

[28] H. Alper. *Synlett* 161, 2000.

[29] J. W. Kramer, E. B. Lobkovsky, and G. W. Coates, *Org. Lett.* **8**, 3709, 2006; Y. D. Y. L. Getzler, V. Mahadevan, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 1174, 2002.

[30] J. M. Rowley, E. B. Lobkovsky, and G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 4948, 2007.

[31] (a) S. Ko, Y. Na, and S. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 750, 2002; (b) Y. Pan and J. K. De Brabander, *Synlett* 853, 2006.

[32] K. M. Brummond and D. Gao, *Org. Lett.* **5**, 3491, 2003.

[33] F. C. Rix, M. Brookhart, and P. S. White, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 4746, 1996; A. Sen. *Acc. Chem. Res.* **26**, 303, 1993.

[34] G. Sabitha, K. Sudhakar, N. M. Reddy. M. Rajkumar, and J. S. Yadav, *Tetrahedron Lett.* **46**, 6567, 2005.

[35] S. S. Stahl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 3400, 2004.

[36] J. Wöltinger, J, -E, Bäckvall, and V. Zsigmand. *Chem. Eur. J.* **5**, 1460, 1999 and references therein.

[37] E. M. Ferreira and B. M. Stoltz, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 9578, 2003.

[38] A. R. Dick, and M. S. Sanford, *Tetrahedron* **62**, 2439, 2006.

[39] D. V. Deubel and G. Frenking, *Acc. Chem. Res.* **36**, 645, 2003.

[40] H. C. Kolb, M. S. Van Nieuwenhze, and K. B. Sharpless, *Chem. Rev.* **94**, 2483, 1994. K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **41**, 2024, 2002.

[41] M. S. Li, G. A. O'Doherty, *Org. Lett.* **8**, 6087, 2006.

[42] W. A. Herrmann, R. W. Fischer, and D. W. Marz, *Angew. Chem.* **103**, 1706, 1991; J. Rudolph, K. L. Reddy, J. P. Chiang, and K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 6189, 1997.

[43] Y. Gao, R. M. Hanson, J. M. Kluder, S. Y. Ko, H. Masamune, and K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 5765, 1987.

[44] M. Palucki, N. S. Finney, P. J. Pospisil, M. L. Guler, T. Ishida, and E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 948, 1998. O. H. Xia. H. Q. Ge, C. P. Ye, Z. M. Liu, K. X. Su. *Chem. Rev.* **105**, 1603, 2005.

[45] G. Dyke ed., *Handbook of C—H Transformations*, Wiley-VCH, Weiheim, 2005.

[46] Y. Guari, A. Castellanos, S. Sabo-Etienne, and B. Chaudret, *J. Mol. Catal. A* **212**, 77, 2004.

[47] J. Oxgaard, G. Bhalla, R. A. Periana, and W. A. Goddard, *Organometallics* **25**, 1618, 2006.

[48] F. Kakiuchi and N. Chatani, *Adv. Synth. Catal.* **345**, 1077, 2003.

[49] (a) J. M. Murphy, C. C. Tzschucke, and J. F. Hartwig, *Org. Lett.* **9**, 757, 2007; T. Ishiyama, M. Murata, and N. Miyaura, *J. Org. Chem.* **60**, 7508, 1995; (b) J. F. Hartwig, K. S. Cook. M. Hapke, C. D. Incarvito, Y. B. Fan, C. E. Webster, and M. B. Hall. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 2538, 2005.

[50] Y. Fujiwara, I. Moritani, S. Danno, R. Asano, and S. Teranishi, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 7166, 1969; J. Oyamada, C. G. Jia, Y. Fujiwara, and T. Kitamura, *Chem. Lett.* 380, 2002.

[51] D. Kalyani, A. R. Dick, W. Q. Anani, and. M. S. Sanford, *Tetrahedron* **62**, 11483, 2006.

[52] T. Yoneyama and R. H. Crabtree, *J. Mol. Catal. A* **108**, 35, 1996.

[53] M. S. Chen and M. C. White, *Science* **318**, 783, 2007.

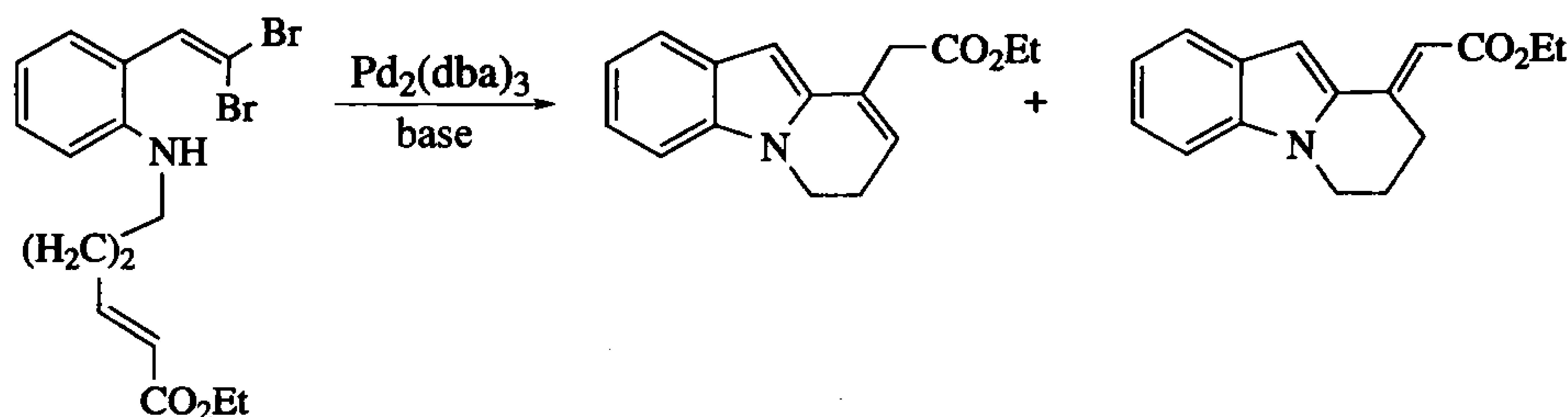
[54] Y. J. Park, J. W. Park, and C. H. Jun, *Acc. Chem. Res.* **41**, 222, 2008.

[55] (a) E Van der Eycken and K. B. Sharpless, *QSAR & Combi. Sci.* **26**, 1115, 2007; (b) W. H. Binder and C. Kluger, *Curr. Org. Chem.* 10, 1791, 2006; J. P. Collman, N. K. Devaraj, and C. E. D. Chidsey,

*Langmuir* **20**,1051,2004; (c) H. C. Kolb and K. B. Sharpless,*Drug Dis. Today* **8**,1128,2003.
[56] C. Nolte,P. Mayer,and B. F. Straub,*Angew. Chem. Int. Ed.* **46**,2101,2007.
[57] J. D. White and H. Smits, *Org. Lett.* **7**,235,2005.
[58] P. Wipf and J. G. Pierce,*Org. Lett.* **7**,3537,2005.
[59] G. D. McAllister,R. J. K. Taylor,*Tetrahedron Lett.* **45**,2551,2004.
[60] H. L. Shimp and G. C. Micalizio,*Org. Lett.* **7**,5111,2005.
[61] (a) P. Knochel and R. D. Singer,*Chem. Rev.* **93**,2117,1993; (b) K. Soai and S. Niwa,*Chem. Rev.* **92**, 833,1992; (c) P. Knochel,J. J. A. Perea,and P. Jones. *Tetrahedron* **54**,8275,1998; (d) L. Pu and H. B. Yu. *Chem. Rev.* **101**,757,2001.

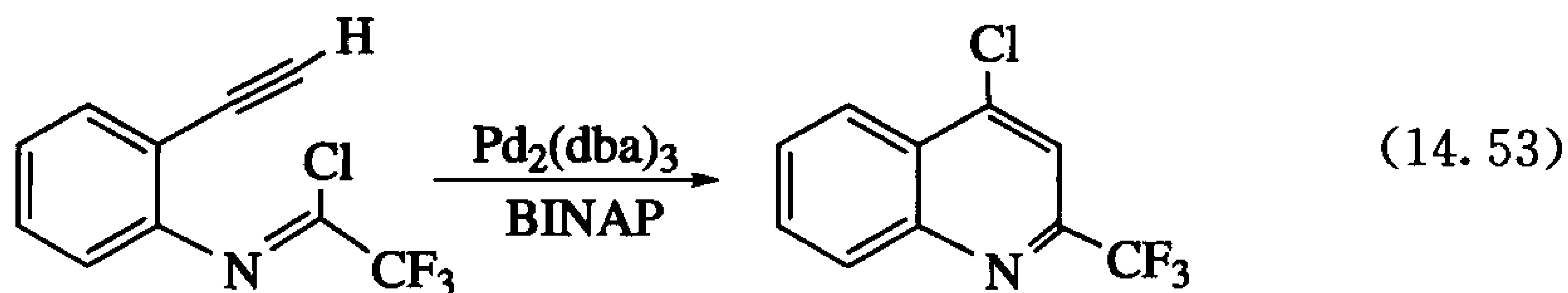
## 练　习　题

1. 式 14.52 中的反应发生包含了钯催化步骤的组合。请通过识别反应步骤来描绘出反应的路径,并解释为什么会得到两种产物。



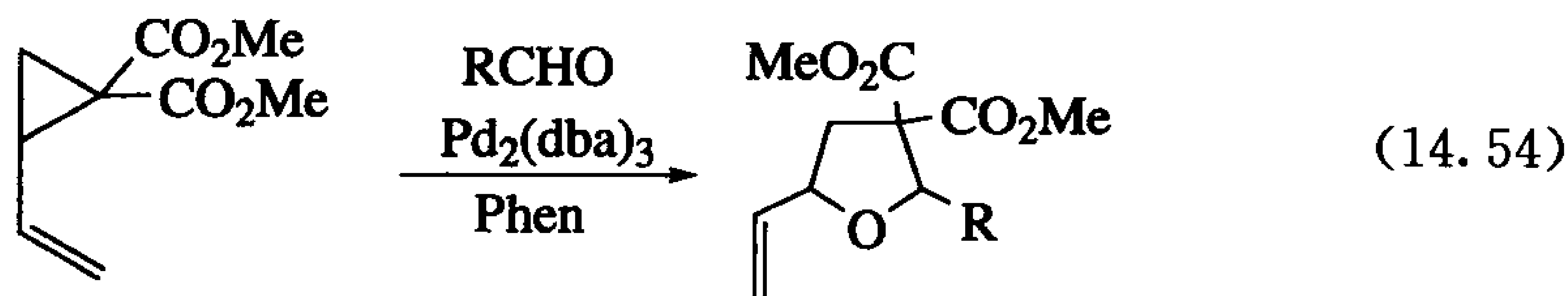

(14.52)

2. 请为式 14.37 所示的 Murai 反应提出一个有说服力的机理,并写出反应的中间体。
3. 请为式 14.53 所示的反应提出一个机理(*Org. Lett.* **10**,2657,2008.)。




(14.53)

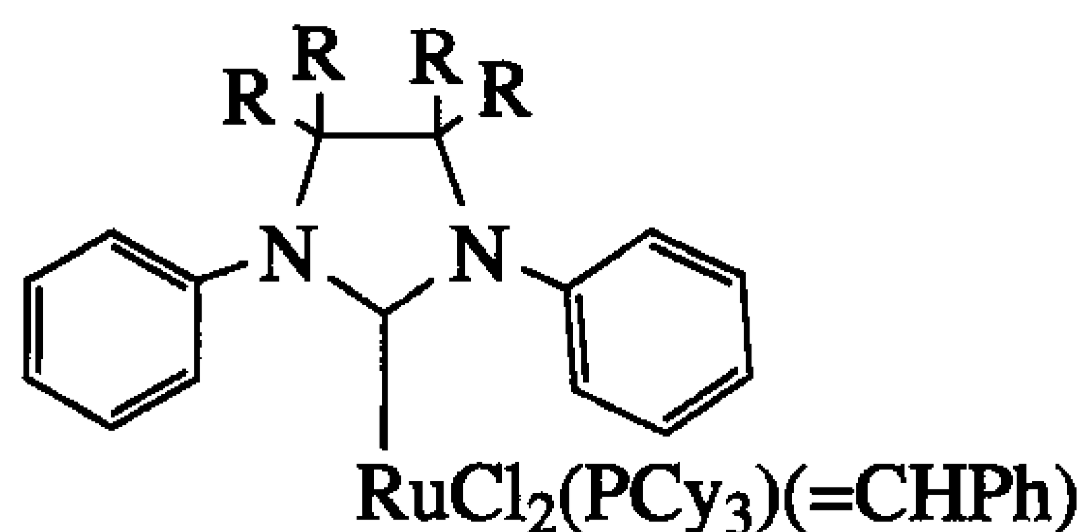
4. 请为式 14.54 所示的转化反应提出一个机理。并解释其区域化学。(*Org. Lett.* **10**,2541,2008.)



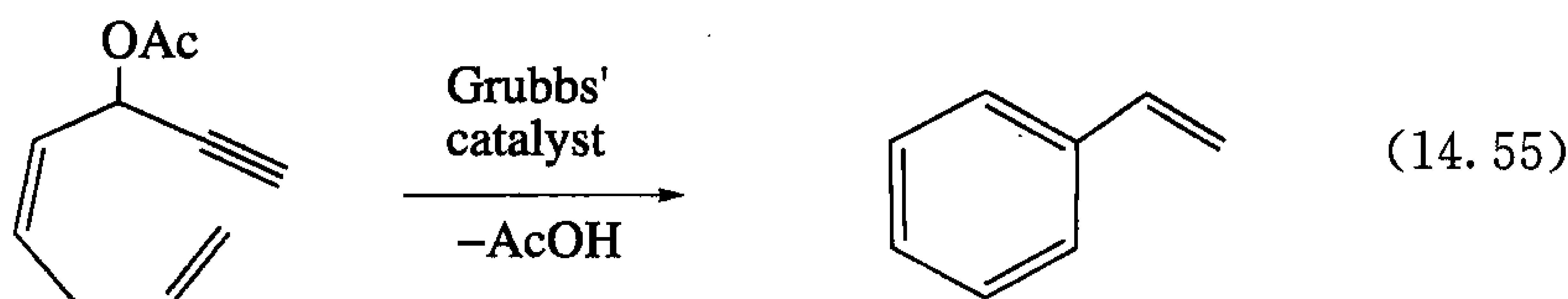

(14.54)

5. 当 R=H 时,Grubbs 催化剂 **14.23** 倾向于经由一个标准有机金属反应分解,但当 R=Me 时却是稳定的。这个反应是如何发生的,为什么不同的取代基会影

响反应结果。(*Org. Lett.* **10**,2693,2008.)

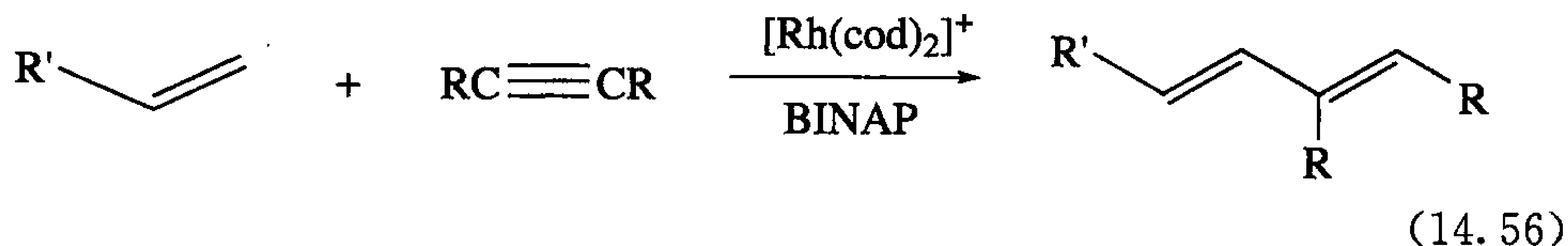



6. 请为式 14.55 所示的转化反应提出一个机理。(*Org. Lett.* **10**,2777,2008.)



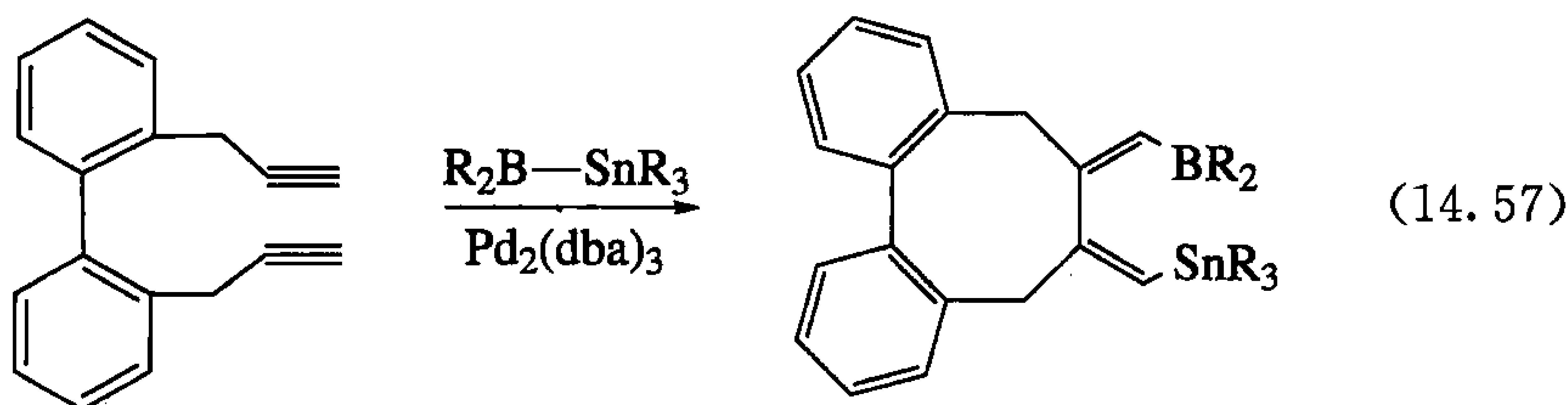

(14.55)

7. 请为式 14.56 所示的转化反应提出一个机理。(*Org. Lett.* **10**,2829,2008.)



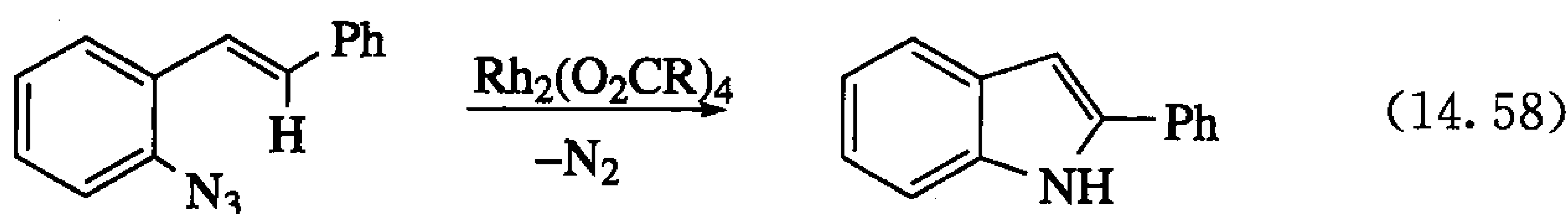

(14.56)

8. 计量的 $RhCl(PPh_3)_3$ 与 PhCHO 发生脱羰基作用生成 PhH 与 $RhCl(CO)(PPh_3)_3$。请为反应提出机理,并指出它为什么没有被催化。而配合物 $RhCl(dppe)_2$在 120℃下却发生催化脱羰基反应。为什么 dppe 配合物可以发生催化反应($dppe=Ph_2PCH_2CH_2PPh_2$)?
9. 请为式 14.57 所示的反应提出一个机理,并考虑立体化学的因素。你怎样用实验验证机理?(*Org. Lett.* **10**,3351,2008.)




(14.57)

10. 请为式 14.58 所示的反应提出一个机理。(*Org. Lett.* **10**,3367,2008.)




(14.58)

# 第 15 章　顺磁、高氧化态和高配位数配合物

前文所讨论的大部分都是逆磁性配合物，因为对它们的研究比较容易。但对大多在生物体中可以发现（见第 16 章）的第一过渡周期的金属元素来说，它们普遍是顺磁性（见 15.1 节）。原因之一是这些金属倾向于进行单电子氧化还原形成电子数为奇数的 $d^n$ 电子构型，从而导致其顺磁。另一原因是第一过渡周期元素具有较低的配位场裂分能级，使 $d^n$ 电子构型为偶数的络合物也有可能形成高自旋的顺磁配合物。$f$ 区金属（见 15.5 节）由于 $f$ 轨道被部分占据通常也呈顺磁性。所有的这些配合物不再是 18 电子“闭壳层”结构，而是至少有一个轨道只填充了 1 个电子的“开壳层”结构。

第一过渡周期金属元素的低氧化态也是我们讨论的重点，因为它们容易与软的、$\pi$ 电子配体（如 CO、$C_2H_2$ 等）配位，是典型的金属有机化学。当配体是烷基、芳基、氢和 Cp 时，它们能达到更高的氧化态，此时是典型的 $d^0$ 逆磁性配合物。本章 15.2 节中将讨论多烷基配合物如 $WMe_6$，15.4 节中则将讨论茂基配合物如 $Cp^*ReMe_4$。最后，将讨论那些具有体积最小的氢配体、能达到最高配位数的多氢化物，如 15.3 节中的 $[ReH_9]^{2-}$，就像多烷基配合物一样，它们通常也是具有 $d^0$ 结构的逆磁性化合物。

任何 $N$ 族过渡元素可达到的最高氧化态都等于其族数 $N$，因为只有 $N$ 个价电子可被电离或用来形成共价键，这些 $d^0$ 化合物通常是逆磁性的。第 7 族的 Re 和第 8 族的 Os 是最后可以达到其理论最大氧化态的元素（如 $ReF_7$ 和 $OsO_4$）；Ir 和 Pt 只能达到 M(VI)，如 $MF_6$；Au 的最高氧化态为 Au(V)，如 $[AuF_6]^-$。因此大部分氧化态大于 4 的金属有机配合物都来自元素 Ta、W、Re、Os 和 Ir。高氧化态主要出现在前过渡金属中如 Ti(IV)、Ta(V)，后过渡金属中则较为罕见，后者可能会有比较有趣的氧化性质。正如对低价金属有机配合物的研究促进了有机化合物选择性还原方法的发展一样，我们也可以预测对高氧化态金属化学的研究可以得到更好的氧化方法，在 14.6 节中我们讨论过 $OsO_4$，对第三过渡周期的金属来说，氧化态越高，配合物通常越稳定（见 2.7 节），这一点其他金属有机化合物也一样。

如 2.2 节中所述，低价逆磁配合物最有可能遵循 18 电子规则，而在本章我们会发现有很多电子数少于 18 的稳定化合物，它们主要是多烷基配合物，其中一部分是顺磁的。原因之一是烷基占据的空间较大，而贡献的电子数却不多，另外，由于金属的价电子数应减去其价态，导致金属具有高的 $\delta^+$，从而使其共价半径缩小。需要注意的是，这只会使 M—L 键的键长稍微变短，因为配体拥有了 $\delta^-$ 性质，从而

使其共价半径增加。配体体积的增大和金属体积的减小使高价金属与一定数量的配体配位变得困难。例如，$MeReO_3$这些物质由于配体（O、Cl、NR 等）孤对电子的作用，其低的表观电子数稍有增加。烷基 C—H 键的抓氢作用在具有 $d^0$ 电子结构的高价配合物中并不常见，因为抓氢作用需要金属的反馈作用（见第 3 章）。这意味着这些物质的电子数很模糊。高价 Cp 配合物更像是传统的 18 电子结构，原因是与烃基相比，Cp 单位体积能提供更多的电子。多氢化物几乎都是 18 电子结构，正如我们预测的那样，氢是本章所讨论的配合物中体积最小、电负性最小的配体之一。

## 15.1　磁性与自旋态

逆磁性物质在磁场作用下受到微弱排斥而顺磁性物质则被吸引。通过测量样品在有无磁场时的质量变化或使用 NMR 方法测量（Evans 法，见 10.11 节）可得到配合物的磁矩，进而得到中心金属的未成对电子数。专业文献中列举了一些可能的影响因素[1]，这些因素使得在说明上述问题时情况变得更加复杂，如金属原子簇的自旋偶合和第三周期过渡金属的轨道贡献。而表 15.1 为没有考虑这些因素的数据，测得的磁矩用玻尔磁矩表示，并给出了未成对电子数，它通常用自旋量子数 $S$ 表示，$S$ 的值为未成对电子数的一半。如表所示，多重态（一重、二重、三重等）也用来表示未成对电子数。

**表 15.1　讨论磁性所用的术语**

| 自旋量子数 $S$ | 未成对电子数 | 多重态 | 磁矩（玻尔磁矩）* |
|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 单重态 | 0 |
| 1/2 | 1 | 双重态 | 1.73 |
| 1 | 2 | 三重态 | 2.83 |
| 3/2 | 3 | 四重态 | 3.87 |
| 2 | 4 | 五重态 | 4.90 |
| 5/2 | 5 | 六重态 | 5.92 |

* 磁矩会受到轨道贡献，金属簇中的磁偶合以及这里所忽略的因素的影响。

配合物的 $S$ 值首先由 $d^n$结构决定。$d^0$ 和 $d^{10}$ 不可能存在未成对电子，肯定为逆磁性（$S=0$）。而 $d^1$ 和 $d^9$ 有一个未成对电子，肯定为顺磁性（↑，$S=1/2$）。奇数电子结构 $d^3$、$d^5$ 和 $d^7$ 肯定为顺磁性，但不同的自旋配对会有不同的自旋态[例如，$d^3$（↑↑↑，$S=3/2$）或 $d^3$（↑↑↓，$S=1/2$）]。对于偶数电子结构 $d^2$、$d^4$、$d^6$ 和 $d^8$，不同的自旋配对可能会显逆磁性或顺磁性[例如，$d^2$（↑↑，$S=1$）或 $d^2$（↑↓，$S=0$）]。

### 15.1.1　自旋态

自旋态是具有截然不同的能量、结构和反应性的异构体。对一个金属来说，最稳定的自旋态与氧化态由金属的几何结构和配体组决定，同时也决定了 $d$ 轨道的裂分方式。当填充这些轨道时，选择不同的电子填充方式会有不同的自旋态。第1章中提及的理想正八面体裂分方式，即下面三个 $d_\pi$ 轨道，上面两个 $d_\sigma$ 轨道，从而高低自旋态交替出现(图 1.2)，除此之外，本章将介绍更符合实际的低对称性金属有机配合物的裂分模式。

Poli[2] 基于离子模型，从配位数出发，建立了一个简单模型，对于配合物 $[MX_a L_b]^{c+}$，其配位数可用 $m$ 表示，它可由式 15.1 计算得到。如图 15.1a 所示，在金属的 9 个价电子轨道中，有 $m$ 个轨道属于 M—L $\sigma^*$ 组。在 M—L $\sigma^*$ 的 $m$ 个轨道中，其中有 1 个 $s$ 轨道和 3 个 $p$ 轨道，剩余的是 $(m-4)$ 个 $d$ 轨道。对八面体来说，有 $(6-4)$ 即 2 个 $d$ 轨道，这与我们熟悉的八面体晶体场模型中只有 2 个 $d_\sigma$ 轨道是一致的。我们通常不会对这 $(m-4)$ 个轨道做进一步的研究，因为对于金属有机配合物其电子很少会进入到 M—L $\sigma^*$ 反键轨道，尽管这种情况对于具有较低 $\Delta$ 值的 Werner 配合物并不罕见。在图 15.1a 中间虚线框中，有 $(9-m)$ 个 $d$ 轨道，这些 $d$ 轨道是非键轨道或形成的 $\pi$ 反键轨道。在八面体中，有 $(9-6)$ 即 3 个这样的轨道，对应于 3 个 $d_\pi$ 轨道组。在这些轨道下方，有 $m$ 个 M—L $\sigma$ 键级。配合物的电子数为 $(2m+n)$。对于常见的 $d^6$ 八面体，即为 $(2\times6+6)$ 即 18 个电子。

$$\mathrm{CN} = m = a + b \tag{15.1}$$

$$\text{M—L 反键 } d \text{ 轨道数} = m - 4 \tag{15.2}$$

$$\text{M—L 非键 } d \text{ 轨道数} = 9 - m \tag{15.3}$$

要找出任何一个体系的可能自旋态，首选要确定 $d^n$ 结构，然后找出这 $n$ 个电子在 $(9-m)$ 个轨道间可能的排布方式。以 $d^2$ 结构为例，对实际配合物来说其典型的配位数为 6 和 7。图 15.1b 和图 15.1c 说明了 $LX_2$ 型 Cp 配体是如何贡献其三个配位数的。配体组的微小变化都足以改变 $d$ 轨道的能量，同时其磁场也将从一种自旋态变成另一种自旋态。如果两个自旋态的能量足够接近，那么两个自旋态之间甚至会出现一个自旋平衡，如 $[(C_5H_4Me)NbCl_2(PEt_3)_2]$ 就存在 $S=0$ 和 $S=1$ 的自旋异构体。

这种情况下，各自旋态相应的能量由电子配对能级和 HOMO-LUMO 分裂能 $\Delta$ 的相对大小决定。大的电子配对能(pairing energy，PE)易于形成 $S=1$ 的自旋态，因为这种情况下很难将两个电子置于同一轨道，那样会产生强烈排斥。而大的分裂能 $\Delta$ 则有利于形成 $S=0$ 自旋态，因为此时需要更多的能量，电子的能级很难被提升。图 15.1b 和图 15.1c 中，$\Delta_1$ 大于 $\Delta_2$，$\Delta_3$ 大于 $\Delta_4$。

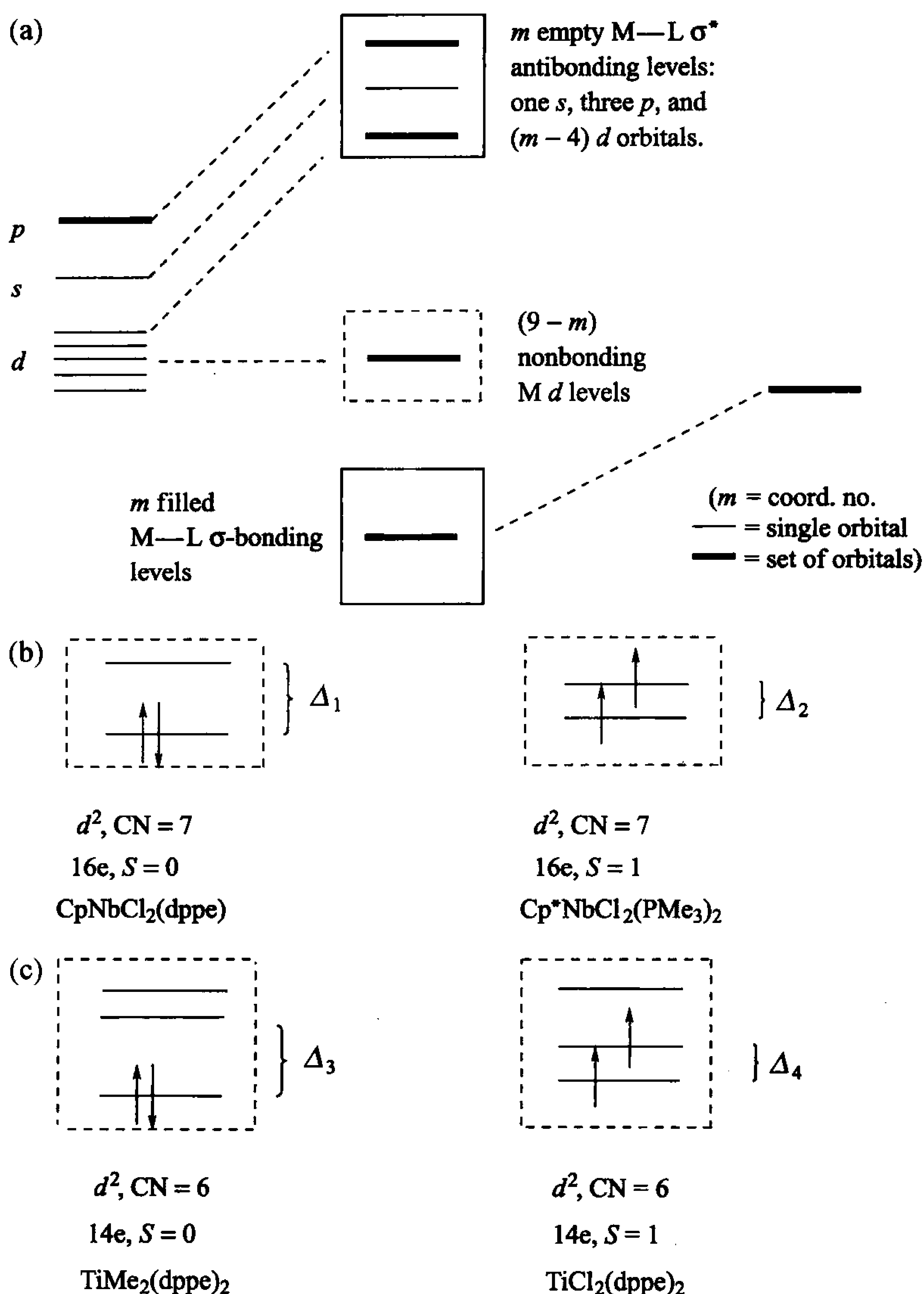



图 15.1　开壳层金属有机化合物的 Poli 模型[2]（dppe＝$PPh_2CH_2CH_2PPh_2$）。(a)非键键级（虚线框内）的数目由配位数 $m$ 和 $d^n$ 结构中的可填充电子数 $n$ 决定。(b,c)6 配位和 7 配位的配合物有两个可能的自旋态，$S$＝0 和 $S$＝1。粗线表示轨道组

Δ 值的大小由几何结构、配体和金属决定，因此几何构型在某种程度上通常会随着自旋态的改变而改变。一个变化较大的例子是 $d^8$16 电子的 $NiX_2(PR_3)_2$，当 $S$＝0 时配合物为平面正方形，而当 $S$＝1 时为四面体。4$d$ 和 5$d$ 金属的 Δ 值通常都比 3$d$ 金属的 Δ 值大。例如，$PdX_2(PR_3)_2$和 $PtX_2(PR_3)_2$都是 $S$＝0 的平面正方

形配合物，因为 Pd 和 Pt 的 Δ 值比 Ni 大。

根据图 1.6 和图 1.9 所示的机理，不同的轨道会受到不同影响，π 键对 Δ 值有很大的影响。例如，配合物[$Cp^*Mo(PMe_3)_2(PPh_2)$]（图 15.2），膦配体上的一对 π 键孤对电子使三个非键 $d$ 轨道中的 1 个轨道能量上升，使其与 6 配位体系相适应，结果得到一个 $d^4$ 结构的反磁性 $S=0$ 自旋态。如果配体有 2 对 π 键电子对，如氯配位的类似物 [$Cp^*Mo(PMe_3)_2Cl$]，两个受 π 键影响的 $d$ 轨道的能量都上升，得到一个 $S=1$ 自旋态。

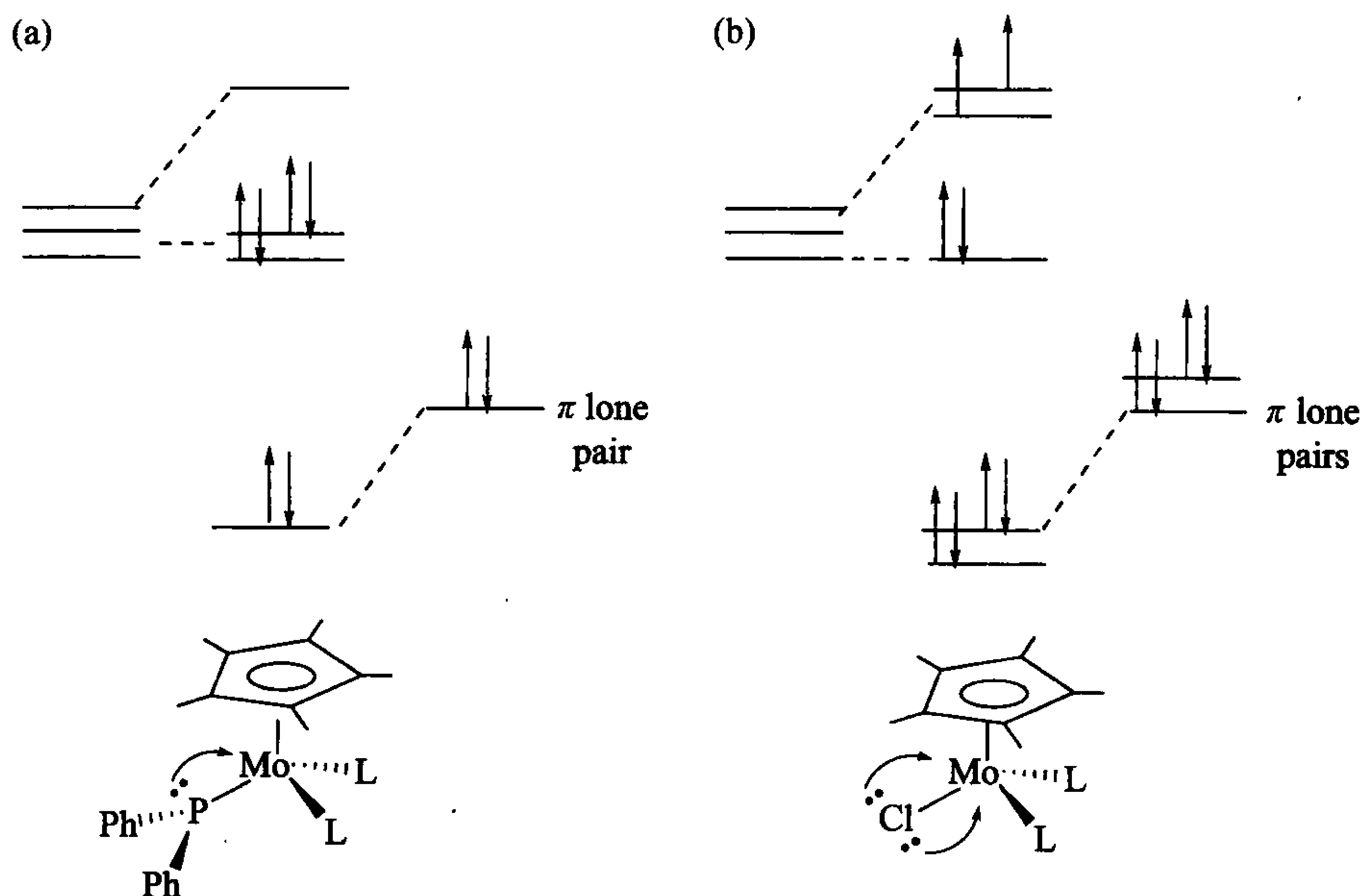



图 15.2　(a)$PPh_2$ 上的一对 π 给体孤对电子分裂 $d$ 轨道使 4 个 $d$ 电子占据两个能量较低的轨道形成 $S=0$ 自旋态。(b)Cl 上的两对 π 给体孤对电子分裂 $d$ 轨道使 4 个 $d$ 电子分占据三个能量较低的轨道形成 $S=1$ 自旋态。根据 Hund 规则，两个未成对的电子自旋平衡

### 15.1.2　自旋态的变化对动力学和热力学的影响

同一种物质中，通常一个自旋态反应活性较强而另一个较弱。Shaik、Schwarz[3]和 Harvey[4]等认为，如果存在不同的自旋态，则在反应中就可能发生自旋态的变化。若两个自旋态能量相近，一个分子可通过改变自旋态来提高反应活性，自旋态改变所需的能量只影响反应的能垒。如图 15.3a 所示的例子，由 **A** 生成 **B** 的反应，基态自旋态的反应能垒较高而激发态的反应能垒则较低。如果自旋态间的转化很快，则反应将沿着 **A**→1→2→3→**B** 的路径进行，如果在反应过程中自旋态的转化来不及发生，则反应将沿着 **A**→**A***→2→**B***→**B** 的路径进行（**A*** 和

**B**$^*$ 分别表示反应物和产物的激发自旋态)。上述两种反应情况都比反应经过点 4 要快，当反应中不存在自旋态变化时，反应路径将经过点 4(在传统的低价金属有机化学中通常都这样)。这意味着具有不同自旋态的金属有机化合物在动力学进程中具有更多变化，但仍缺乏较好的数据支持。

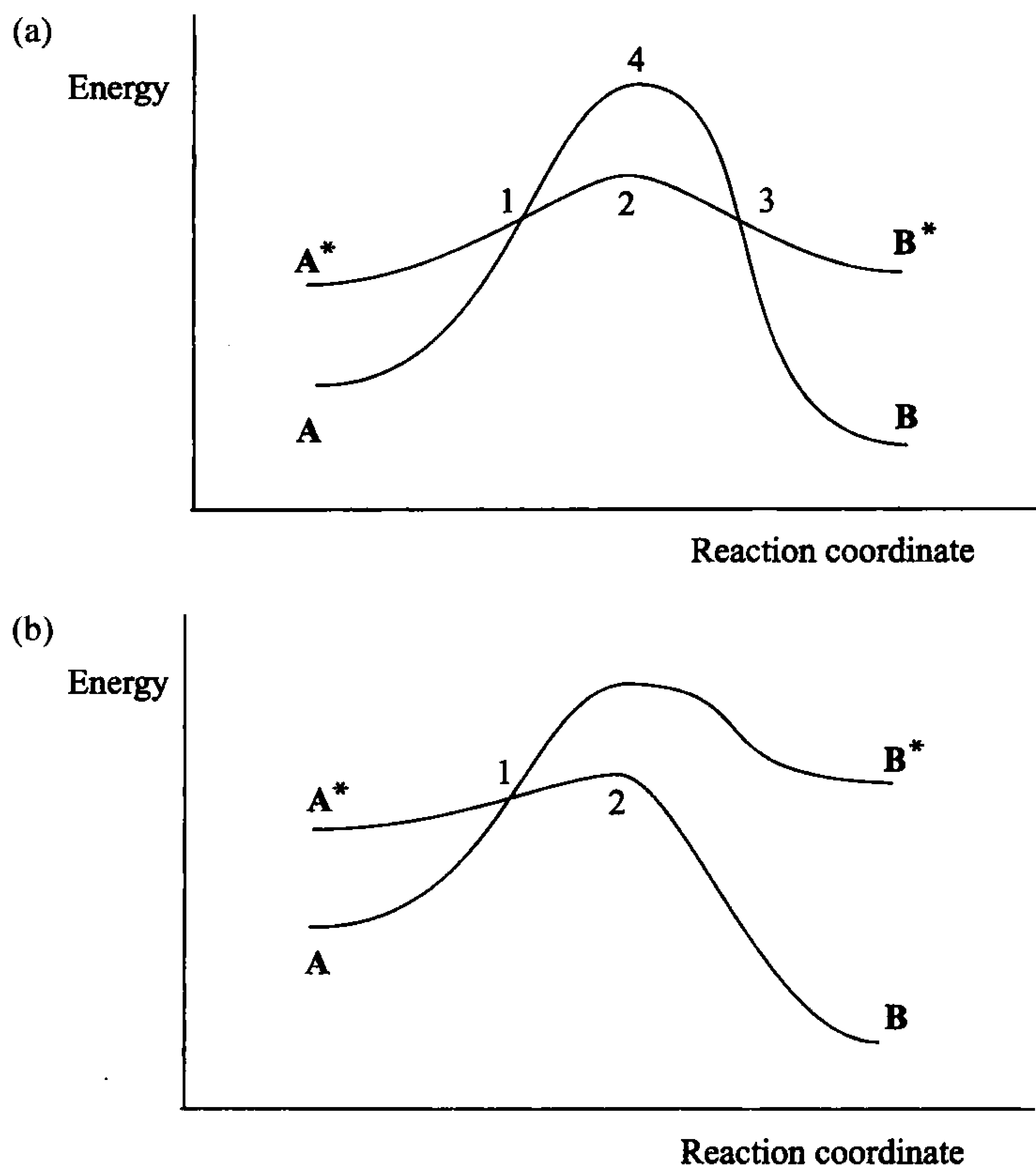



图 15.3 具有不同自旋态物质的反应途径。(a)若具有更高反应活性的激发自旋态可降低反应的能垒，则反应可在动力学上加速(假设自旋态的改变很快)。(b)若产物具有不同的自旋态，则反应受热力学控制，此时起始的自旋态对反应不利，但若反应转向另一自旋态则可进行，* 表示激发(较不稳定)自旋态

另一种情况[2~4]也包含不同的自旋态，但在反应中发生了自旋态的变化，如图 15.3b所示，这种变化会对反应的热力学产生影响。由反应物自旋态 **A** 生成产物的激发自旋态 **B**$^*$，这是一个很难进行的吸热过程。若反应历程与另一自旋态的反应曲线相交，则反应应当生成 **B** 而不是 **B**$^*$，反应途径则为 **A**→1→2→**B**，由于存在自旋态的转变，这个反应只在热力学上有利。

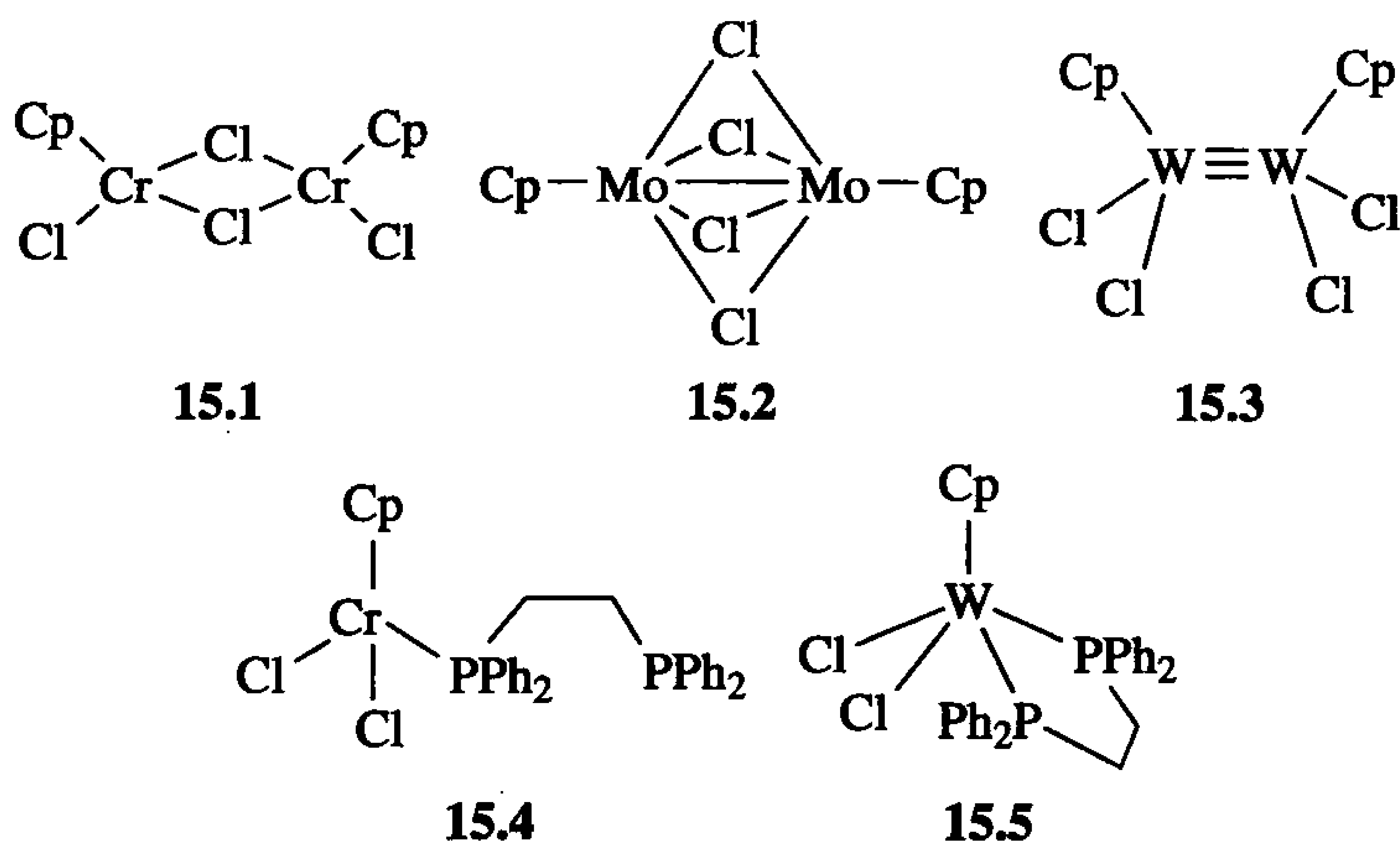
根据此机理，如果由于配体的离去而得到的不饱和产物很稳定，则 M—L 的键能将比没有这种稳定化发生的情况要小。这是因为键能的定义是 $L_nM$—L 与

$L_nM+L$ 基态之间的能量差。实际上，据报道[5]，在一系列能发生这种自旋改变的化合物中，M—CO 键的键能都特别低，一般为 10～15 kcal/mol。

Harvey 等[4]报道了一些反应速率受自旋态控制的例子。例如，将 $H_2$ 缓慢加到 Schrock 化合物[$W\{N(CH_2CH_2NSiMe_3)_3\}H$]中是一个自旋受阻的过程，因为反应物的三重态与产物的单重态的交界面能垒很高。相反，向 Theopold 化合物[TpCo(CO)]中加入一个 CO 的过程是很快的，因为三重态与单重态的交界面在反应前期，因此能量较低。

### 15.1.3　3*d* 金属对比 4*d* 和 5*d* 金属

第一周期(3*d*)过渡金属最有可能具有少于 18 电子的顺磁性结构。而后过渡金属类似物则通常具有 18 电子结构。如 $CpMCl_2$ 系列化合物(M＝Cr、Mo、W) **15.1** 没有 M—M 键，每个 Cr 是 $S=3/2$ 的 15 电子结构。相反，同族的 Mo 和 W 配合物 **15.2** 和 **15.3** 都有 M—M 键，两者都是 $S=0$ 的 18 电子结构。类似地，3*d* 金属络合物其配位数通常较低。例如，**15.1** 与 dppe 反应生成 $S=3/2$、单齿 dppe 的化合物为 15e 的结构 **15.4**，而 **15.2** 与 dppe 反应则生成 $S=1/2$、17e 的 **15.5**。




## 15.2　多烷基化合物

### 15.2.1　第 4 族

14.1 节中介绍了 $MeTiCl_3$ 在有机合成中的应用。早在 1959 年就有关于均配型 $TiMe_4$(均配型配合物是只含有一种配体的配合物)的报道。该亮黄色结晶在 0℃以上就分解成甲烷和含有 Ti、C、H 的黑色粉末，与 $NMe_3$，tmeda($Me_2NCH_2CH_2NMe_2$)或 $PMe_3$ 这类配体加成得到的产物则具有更好的热稳定性。需要注意

的是，与 $TiMe_4$ 作用的配体都是硬配体，表明了高的形式氧化态是真实的，亲电性金属要求与不具有反馈键的 $\sigma$ 给电子配体作用。另一个能说明该问题的线索是，与 Ti(IV)相连的烷基具有与格氏试剂相似的反应特性，这表明了 $\delta^-$ 碳的存在。由于 C(2.5)与 Ti(1.5)的电负性相差较大，Ti 原子上的实际电荷必然为正。在元素周期表中，位于 Ti 右下方的金属，电负性逐渐变大，直到重金属铂，其电负性从 Ti(1.5)增大至 Pt(2.2)，所以对于这些元素其 M—C 键的极性更小，这意味着越往后的金属在形成特定氧化态的均配型烷基配合物时，金属的电正性越弱，而烷基的电负性更弱。

红色配合物 $Ti(CH_2Ph)_4$ 中，其 Ti—$C_\alpha$—$C_\beta$ 键角只有 84°～86°(图 15.4)，芳环上 $C_\beta$ 碳与中心金属发生相互作用，结构与 $\eta^2$-烯丙基(见 5.2 节)相似。软配体 CO 也能和 $Ti(CH_2Ph)_4$ 反应，尽管人们认为最初得到的产物是 CO 加合物，但最终产物却是 $Ti(COCH_2Ph)_2(CH_2Ph)_2$。与热稳定性差、对空气和酸敏感的烷基配合物相比，大体积配合物 **15.6** 和 **15.7** 由于中心金属受到空间上的保护而异常稳定。配合物 **15.6** 在 100℃下数天才发生分解，在空气中甚至在溶液中都能稳定存在，在稀 $H_2SO_4$ 中也只发生缓慢分解，而 **15.7** 在温度高达 234℃融化时还能保持足够稳定。对 Zr 和 Hf 的烷基配合物的研究更少，但是它们的性质却与 Ti 很相似。

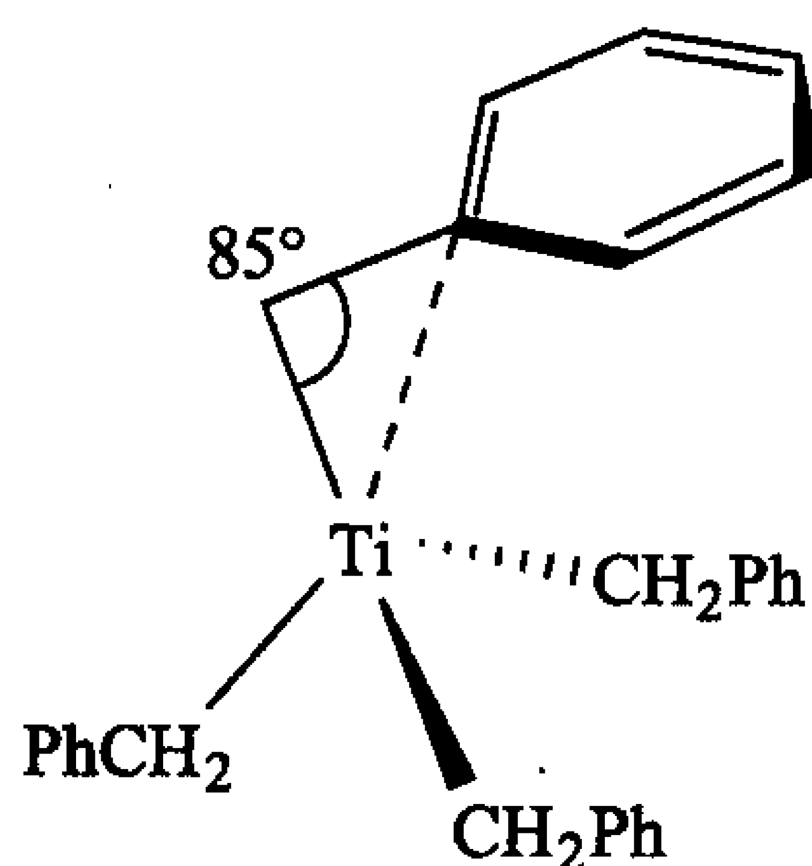
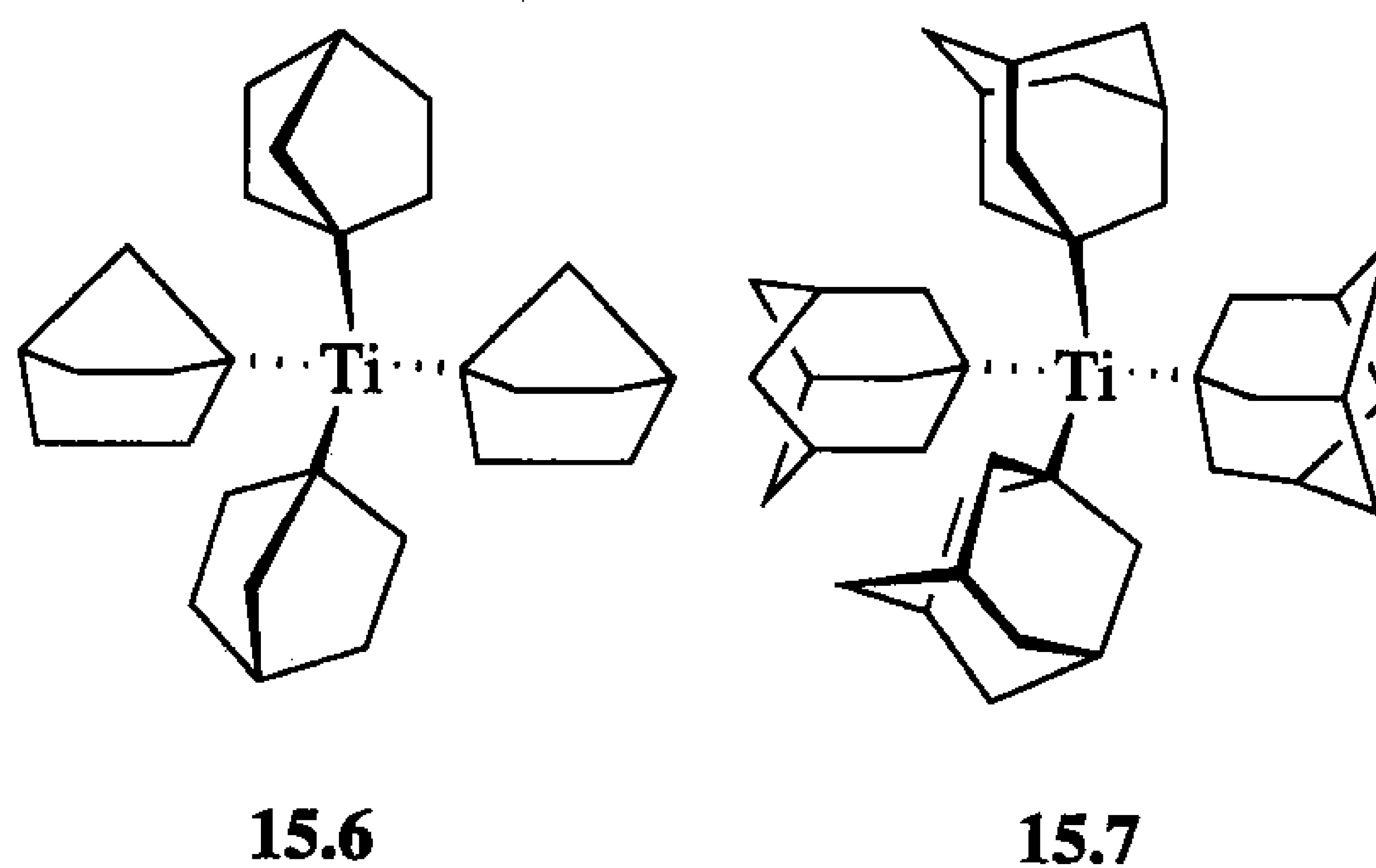



图 15.4　$Ti(CH_2Ph)_4$ 结构中 Ti—$C_\alpha$—$C_\beta$ 键的不寻常弯曲



### 15.2.2 第 5 族

尽管钒具有稳定的氧化态(V)，但迄今为止所发现的烷基配合物只有黑色的 $d^1$ 顺磁配合物 $VR_4$，如墨绿色的苄基配合物。1-降冰片基作为配体可形成最稳定的配合物，在 100℃下只发生缓慢分解。第三周期过渡元素钽能形成稳定的烷基配合物如 $TaMe_5$，它能与 dmpe($Me_2PCH_2CH_2PMe_2$)形成加合物。$TaMe_5$ 为三角双锥结构，但对体积更大的配合物 $TaR_5$ 则通常会发生 $\alpha$ 消除生成卡宾。周期表中越靠右的过渡元素，其第一过渡周期元素和相对应的第二、第三过渡周期元素之间的差别就越明显。从第 5 族开始，第一甚至第二过渡周期元素的烷基配合物越来越难达到其可能的最高氧化态，对第 6、7 族的元素更是如此。

### 15.2.3 第 6 族

已知有暗红色的 Cr(IV)烷基配合物[$Cr(CH_2SiMe_3)_4$]，但 Cr(III)才是常见的氧化态，如橙色的 $Li_3[CrPh_6]$。$WMe_6$ 是第 6 族中第一个达到可能的最高氧化态的均配型烷基配合物。它在室温下会发生爆炸性分解，但可以通过下列反应来鉴定它的存在。



$$WMe_6 \xrightarrow{O_2} W(OMe)_6 \quad (15.4)$$



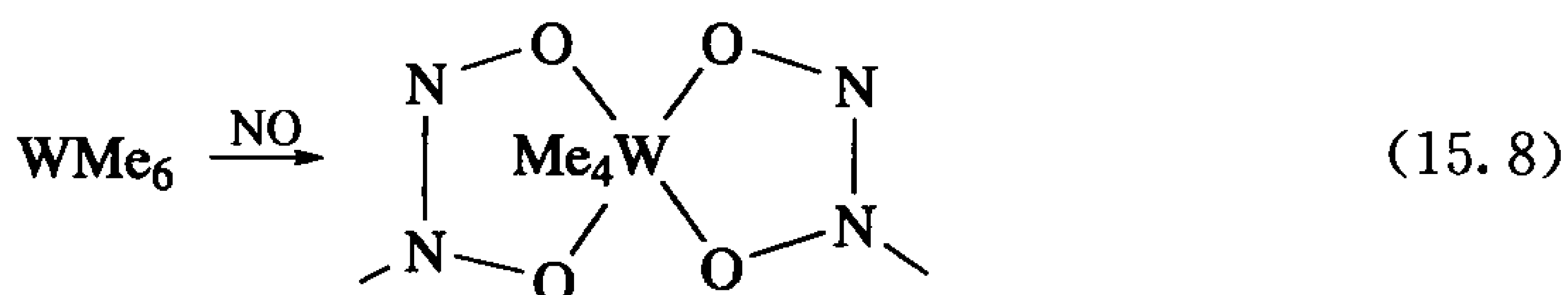
$$WMe_6 \xrightarrow{CO} W(CO)_6 + Me_2CO \quad (15.5)$$



$$WMe_6 \xrightarrow{heat} 3MeH + C_2H_6(traces) \quad (15.6)$$



$$WMe_6 \xrightarrow{Hal_2} WHal_6 + MeHal \quad (15.7)$$

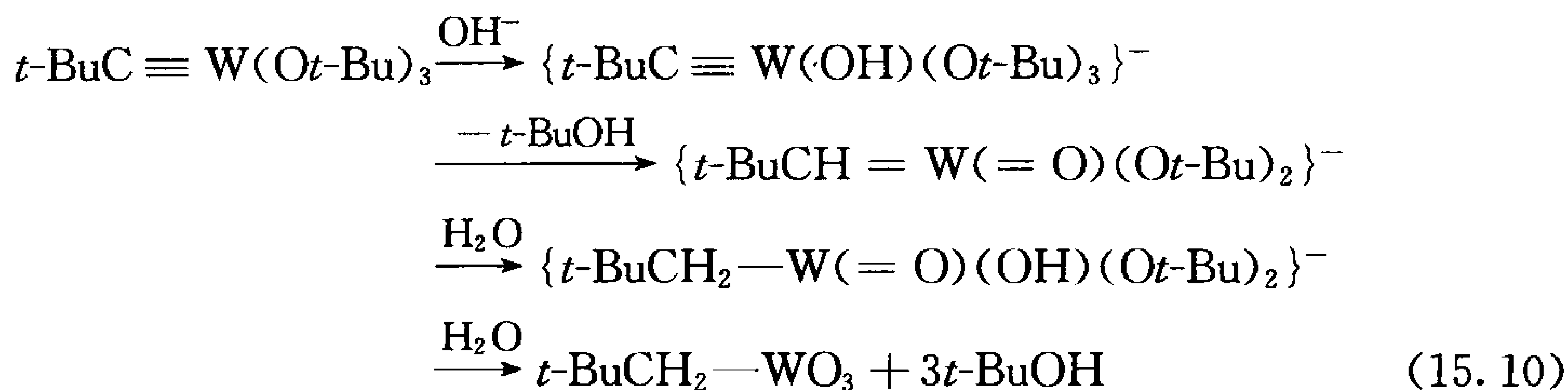



第 6 族的元素与 CO 的反应可能是通过先插入迁移，然后再对生成的 W(COMe)Me 进行还原消除进行的。与 NO 的反应可能是先插入反应生成 W—O—N•—Me，然后这个 N 自由基再结合一个 NO 得到最终产物。

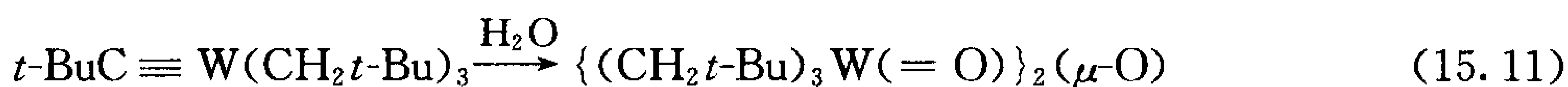
Schrock 与合作者[6]发现部分烷炔基配合物水解后生成烷基金属氧化物。例如，新戊基三氧化钨在空气中能稳定存在，只在强酸或强碱中进一步分解。$S(TMS)_2$ 试剂(式 15.9)可用于将 O 替换成 S，因为产物 $O(TMS)_2$ 中 Si—O 键的形成提供了一个较强的反应动力，水解机理见式 15.10。在式 15.11 中烷基基团在能够断开 Ti—C 键的反应条件下并没有发生水解，这也表明 W 的电负性比 Ti 大。



$$t\text{-BuC}\equiv\text{W}(\text{O}t\text{-Bu})_3\xrightarrow{\text{OH}^-}t\text{-BuCH}_2\text{—WO}_3\xrightarrow{\text{S(TMS)}_2}t\text{-BuCH}_2\text{—WS}_3\quad(15.9)$$



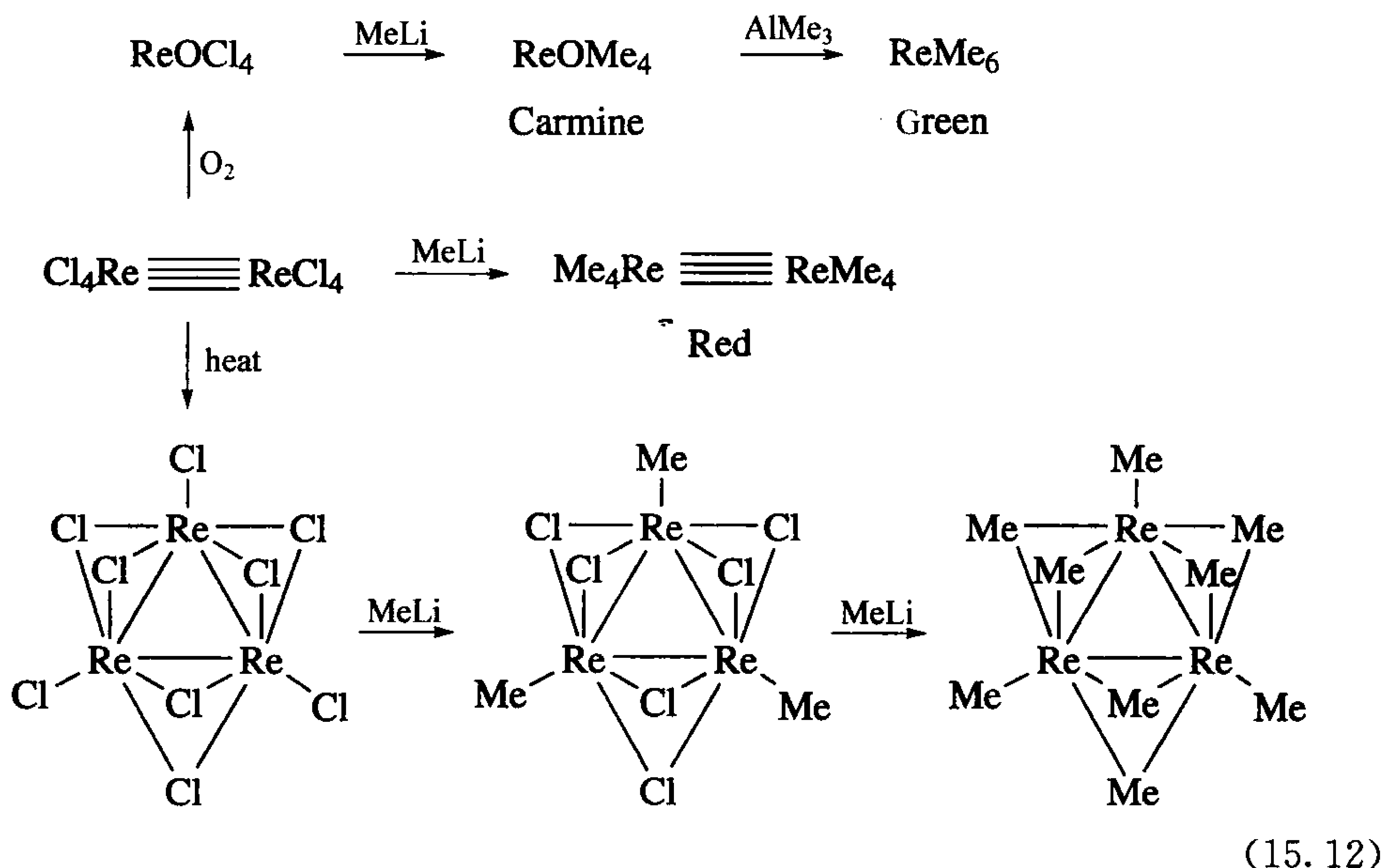
$$t\text{-BuC}\equiv\text{W}(\text{O}t\text{-Bu})_3\xrightarrow{\text{OH}^-}\{t\text{-BuC}\equiv\text{W(OH)}(\text{O}t\text{-Bu})_3\}^-$$
$$\xrightarrow{-t\text{-BuOH}}\{t\text{-BuCH}=\text{W}(=\text{O})(\text{O}t\text{-Bu})_2\}^-$$
$$\xrightarrow{\text{H}_2\text{O}}\{t\text{-BuCH}_2\text{—W}(=\text{O})(\text{OH})(\text{O}t\text{-Bu})_2\}^-$$
$$\xrightarrow{\text{H}_2\text{O}}t\text{-BuCH}_2\text{—WO}_3+3t\text{-BuOH}\quad(15.10)$$



$$t\text{-BuC}\equiv\text{W}(\text{CH}_2t\text{-Bu})_3\xrightarrow{\text{H}_2\text{O}}\{(\text{CH}_2t\text{-Bu})_3\text{W}(=\text{O})\}_2(\mu\text{-O})\quad(15.11)$$

### 15.2.4　第 7 族

目前已知的 Mn(IV)烷基配合物只有一个，就是绿色的 Mn(1-norbornyl)$_4$，但铼则有一系列高氧化态烷基配合物，式 15.12 是部分例子。



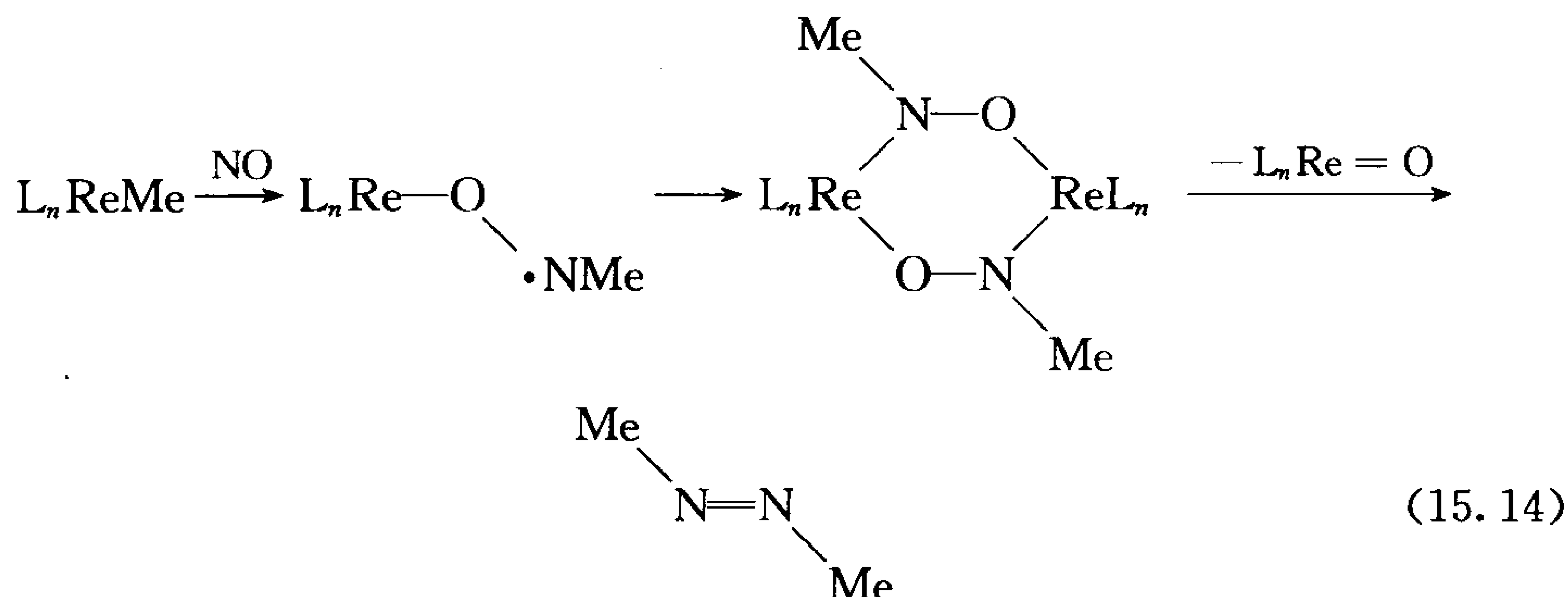

(15.12)

相对于式 15.7 和式 15.8 中 $WMe_6$ 与 $O_2$ 和 NO 的反应，$ReMe_6$ 被这些氧化剂氧化可得到有趣的烷基氧化物。因为 Re 的电负性比 W 大，所以 Re 的烷基配合物通常对空气、酸以及亲核试剂的进攻表现得更加稳定。$ReOMe_4$ 不能与 Lewis 碱反应，而元素周期表中更前面的金属则能够与 Lewis 碱反应得到多烷基化合物。二铼烷基配合物可能具有金属四重键结构特点（见 13.1 节）。含三个铼的配合物是含有 Re—Re 键和桥联卤素或烷基的三角形原子簇。

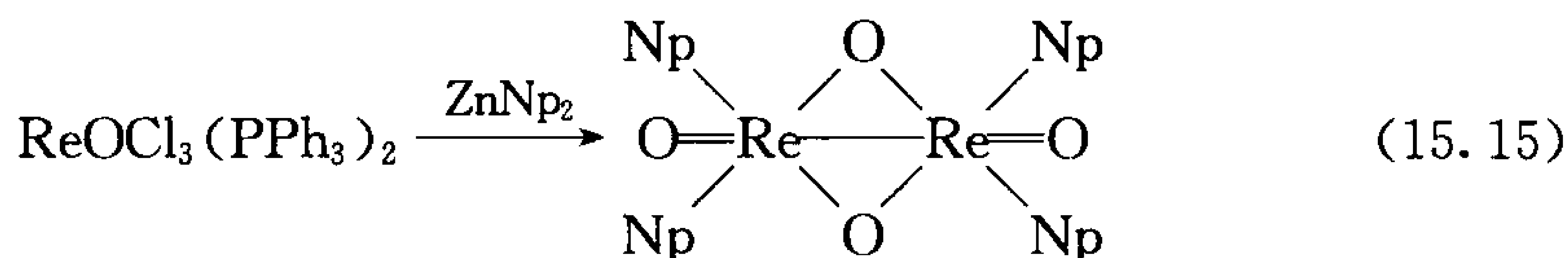


$$\text{ReMe}_6\xrightarrow{\text{O}_2}\text{ReOMe}_4\xrightarrow{\text{NO}}cis\text{-ReO}_2\text{Me}_3\xrightarrow{\text{O}_2}\text{ReO}_3\text{Me}\quad(15.13)$$

与 NO 的反应步骤如下：

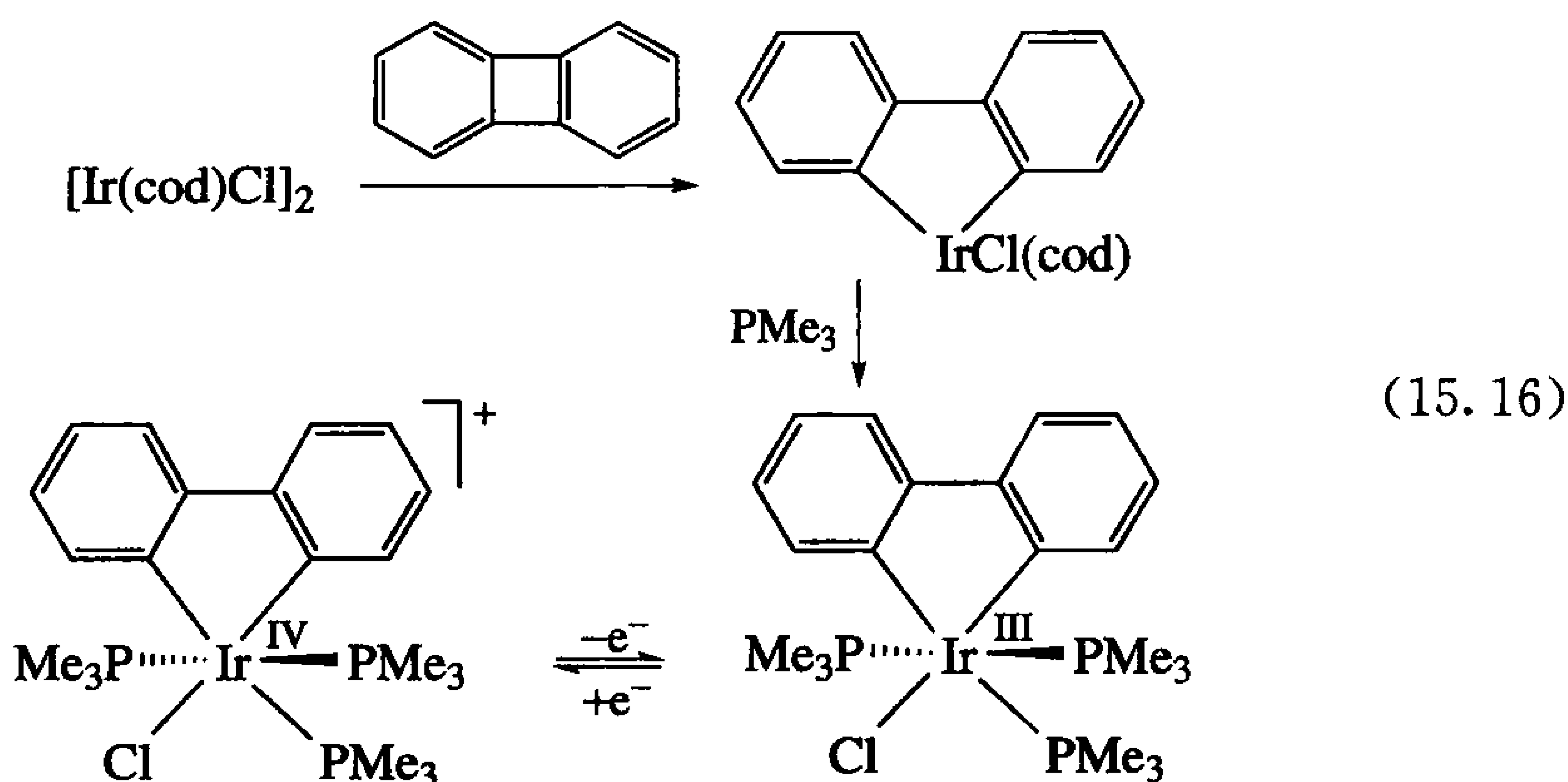



$ZnNp_2$（Np=$t$-$BuCH_2$）和 $ReOCl_3(PPh_3)_2$ 反应得到式 15.15 中的四烷基二铼的特殊结构。Re—Re 键的存在被认为是金属原子间距离较短的原因（只有 2.6 Å）。




### 15.2.5 第 8～10 族

已知存在紫色的 Fe(IV)和褐色的 Co(IV)降冰片烷基配合物，但该族元素的大多数烷基配合物都是 M(II)或 M(III)，如黄色的 $Li_2[FeMe_4]$ 或者 $fac$-$[RhMe_3(PMe_3)_3]$。Co(III)烷基配合物将在辅酶 $B_{12}$ 化学中进行研究（参见 16.2 节），Ir(IV)芳基配合物已经通过电化学氧化 Ir(III)前体制备得到。1,2-二联苯基配体对于高氧化态配合物似乎尤其稳定，而它是配位化学中常用的联吡啶配体的碳类似物。需要注意的是，正是亚联苯基起始物中的环张力使 C—C 键断裂：




镍的烷基配合物都是 M(II)，钯的烷基配合物也通常是 M(II)，如金黄色的 $Li_2[NiMe_4]$ 和 $PdMe_2(bipy)$。在很多有关 Pd 的有机合成应用中，都认为有

Pd(IV)烷基配合物的生成，但多年来一直没有分离到该样品[7]。Pd(IV)的第一个芳基配合物 $PdCl_3(C_6F_5)(bipy)$（1975 年）和第一个烷基配合物 $PdIMe_3(bipy)$（1986 年）(式 15.17)都是利用稳定的 N 配位的联吡啶配体与特别强的 M—$C_6F_5$ 键和 M—Me 键。

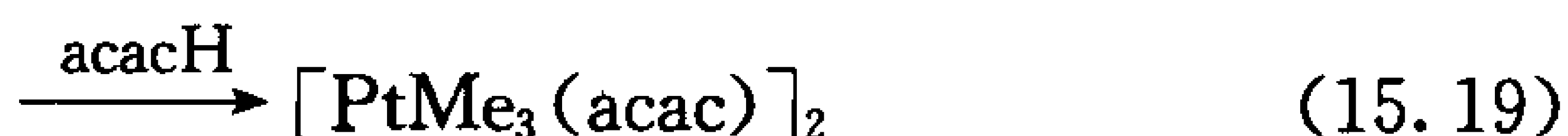


$$Pd(bipy)Me_2 \xrightarrow{MeI} Pd(bipy)Me_3I \qquad (15.17)$$

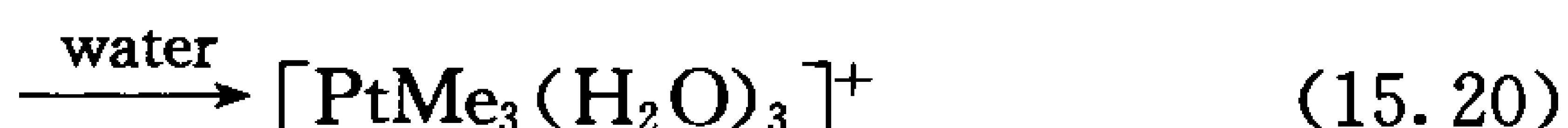
在所有多烷基配合物中，Pt(IV)配合物是最早被认识的一种，Pope 和 Peachey 在 1907～1909 年报道了一个立方烷结构的橙色配合物$[Me_3Pt(\mu^3\text{-}I)]_4$，其中铂是八面体结构。它的一些反应(式 15.18～15.20，L＝$NH_3$，en，Py，$PMe_3$)说明了它的化学性质与水溶液中高价金属离子的化学性质相似，如第 1 章中的 Co(III)瓦尔纳配合物。



$$[Me_3Pt(\mu^3\text{-}I)]_4 \xrightarrow{L} Me_3PtIL_2 \qquad (15.18)$$



$$\xrightarrow{acacH} [PtMe_3(acac)]_2 \qquad (15.19)$$



$$\xrightarrow{water} [PtMe_3(H_2O)_3]^+ \qquad (15.20)$$

### 15.2.6　第 11 族

Cu 和 Ag 只有 M(I)的烷基配合物，如亮黄色的易爆物$[CuMe]_n$，但 Au 可形成从(I)到(III)的化合物，如$[Au(C_6F_5)_4]^-$。随着近年来很多例子的出现，高价烷基配合物的反应需要进一步详细研究。

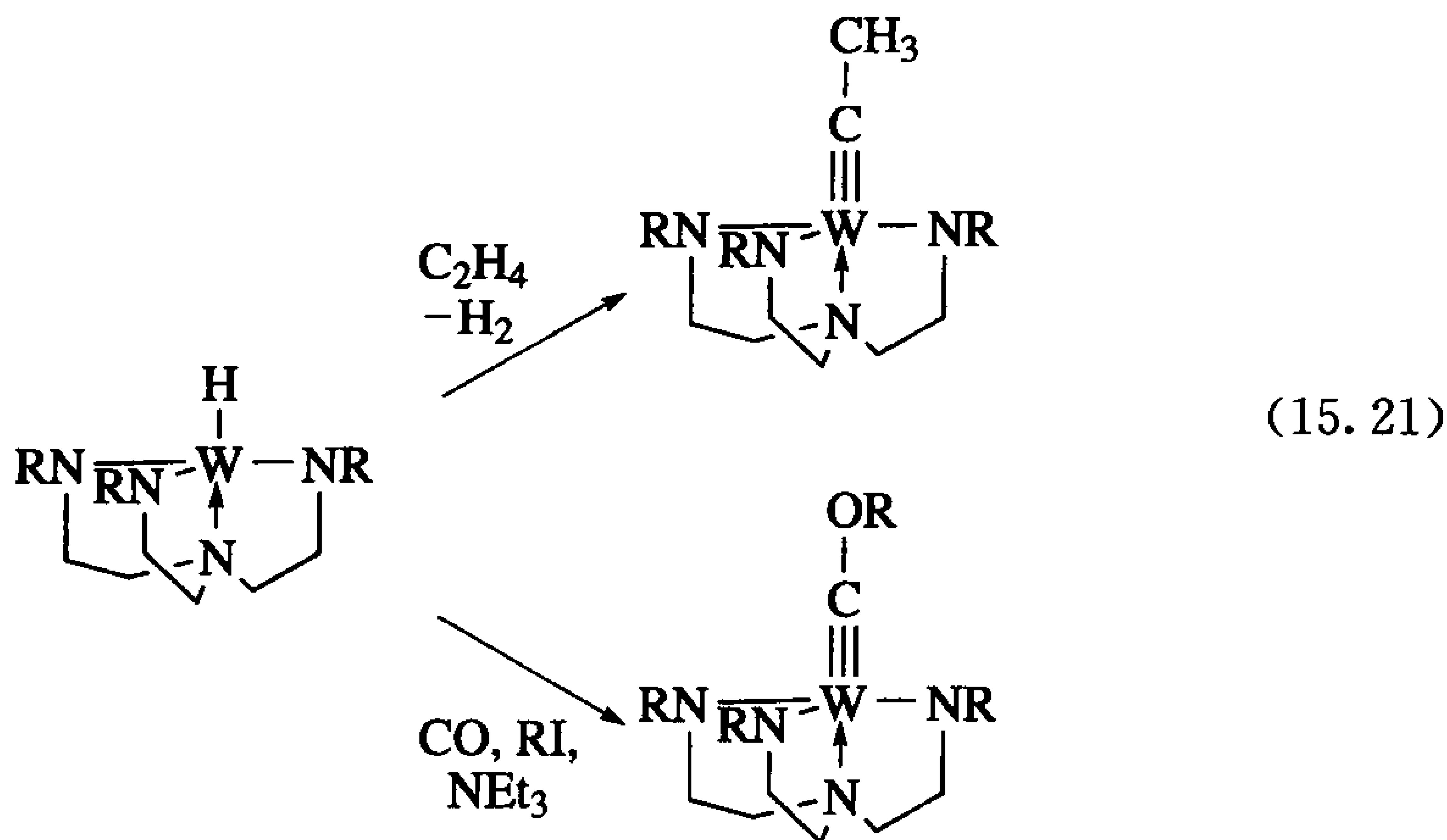
### 15.2.7　高价态配合物的催化

Toste 等[8a]发现 $ReIO_2(PPh_3)_2$对羰基的氢硅化反应非常高效。他和 Bergnam[8b]获得了强有力的实验证据证明氢硅化第一步反应是一个 Si—H 键对 Re═O 键的[2+2]反应生成了 $HRe\text{-}OSiR_3$，因此这是一种具有不同催化机理的新型烃硅化催化剂。利用 $MoO_2Cl_2$，$ReIO_2(PPH_3)_2$和 $CH_3ReO_3$(MTO)作为催化剂，以 $H_2$为还原剂，也可以将炔烃加氢还原成烯烃[8c]。

### 15.2.8　卡宾和卡拜

第 11 章提到，在很多前过渡金属的 Schrock 卡宾和 Schrock 卡拜化合物中，金属可以被看成最高氧化态，即电子结构为 $d^0$。因此，如式 15.21 所示 N 配位的配体更常见。去质子化后的螯合胺被证实在获得高氧化态[9]时非常有用，因为去质子化后的 $R_2N$ 配体上的一对 $\pi$ 孤对电子使其成为一个与 $d^0$ 金属相匹配的 $\pi$ 电子给体。在式 15.21 中，起始物 W(IV)极易形成 W(VI)，然后乙烯基脱氢重排释放出一分子 $H_2$得到一个次乙基(川基或 $X_3$)配体，也可以通过键 CO 形成 $M^+\equiv$

C—$O^-$($X_3$,**4.3**)



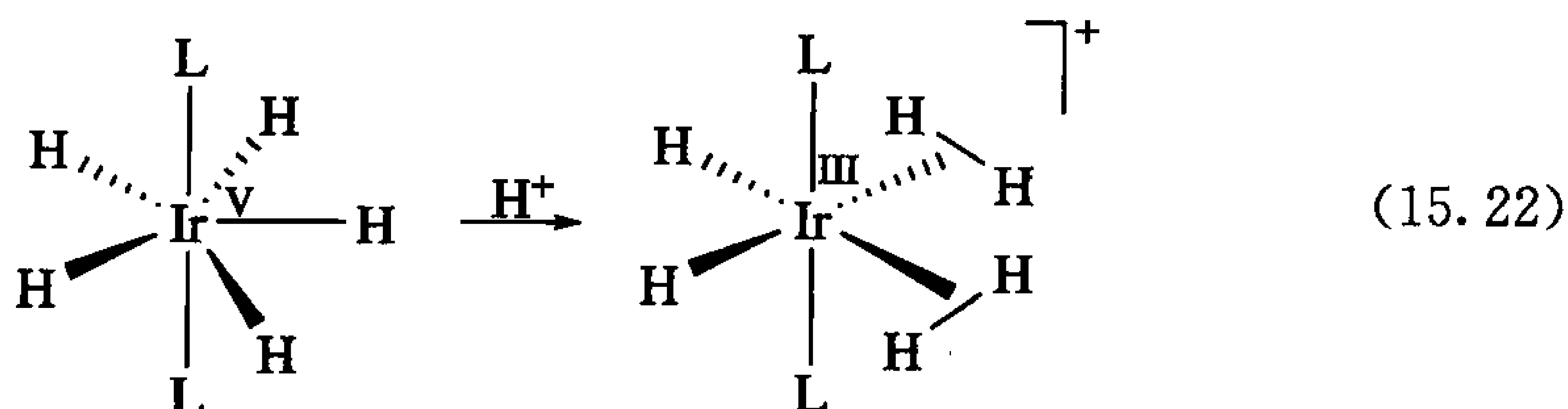

(15.21)

$d^0$金属的典型配体烷氧基与卤素同样含有 $\pi$ 孤对电子,但由于电负性较强,是一个较弱的 $\pi$ 电子给体(3.2 节和 **3.46**)

## 15.3　多氢化物

多氢化物[10]是指像 $FeH_4(PR_3)_3$这种 H ∶ M 比值大于 3 的配合物。氢的电负性不如碳,因此多氢化物中金属的氧化性也不如聚烷基配合物。与烷基配合物相比,聚合氢化物也保留了较多低价配合物的性质。例如,很多的多氢化物为 18 电子结构,需要用相对较软的配体(大多数情况下为膦配体或环戊二烯基配体)来稳定它们。极少数的通过 N 配体来稳定多氢化物的例子有[$TpReH_6$]和[$BpReH_7$][Tp=三吡唑硼酸盐(**5.37**),Bp=二吡唑甲烷]。

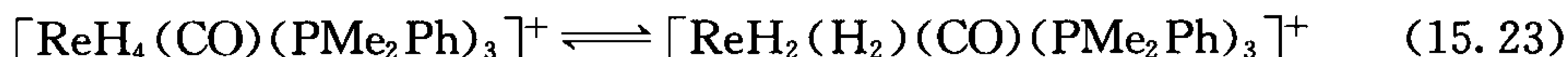
多氢金属化物并没有被高度氧化至其假设的高形式氧化态是因为,并非所有多氢化物都是末端为 M—H 键的经典结构,其中一些是双氢配合物[10]。如经典的配合物 $IrH_5(P\{C_6H_{11}\}_3)_2$确实为 Ir(V)。但$[IrH_5(P\{C_6H_{11}\}_3)_2]^+$实际上为$[Ir^{III}H_2(H_2)_2(P\{C_6H_{11}\}_3)_2]^+$,是 Ir(III)而不是 Ir(VII)。因为双氢配体虽然可看成两电子的 L 型配体,但它对氧化态毫无贡献(式 15.22)。




(15.22)

$ReH_7(P\{p\text{-tolyl}\}_3)_2$的结构为 $ReH_5(H_2)L_2$,其中 H—H 间距被拉伸(1.357

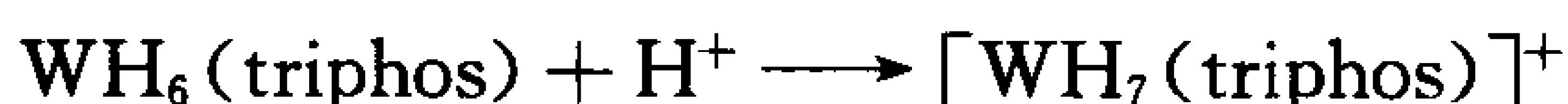
Å，正常情况下或没有被拉伸的 $H_2$配合物为 0.8～1.0 Å)，其结构处于 Re(V)和 Re(VII)两种极端的情况之间，氧化态难以判断。然而 $Re^{VII}H_7(dppe)$则是经典结构，但类似的 Re 四氢化物则存在于互变异构平衡中(式 15.23)。



$$[ReH_4(CO)(PMe_2Ph)_3]^+ \rightleftharpoons [ReH_2(H_2)(CO)(PMe_2Ph)_3]^+ \quad (15.23)$$

现在仍然对一些多氢化物的结构存有疑问。X 射线单晶衍射对这个领域的作用有限，因为氢的原子散射因子太小。适合中子衍射的晶体大小则难以生长(10.10 节)。NMR 图谱数据(10.7 节)又不一定准确。

多氢化物由于配体氢的体积太小，配位数通常大于 6。因为受到 9 个可用轨道的限制，配位数的上限一般为 9。但如果某个聚合氢化物采用非经典结构，通过一个金属轨道与一个 $H_2$分子作用，则该上限会被超越。一个罕见的配合物是 $[WH_7(PPh(CH_2CH_2PPh_2)_2)]^+$(式 15.24)，在溶液中低于－20℃时它可以稳定存在[11]。配合物 **15.8** 具有经典的末端 M—H 键结构，因此是 $d^0$ 电子结构，金属没有孤对电子，所以质子化作用只能发生在 M—H 键上直接生成 $H_2$配合物。如果采用经典结构，配合物 **15.9** 将超过经典过渡金属所允许的最高氧化态和配位数。

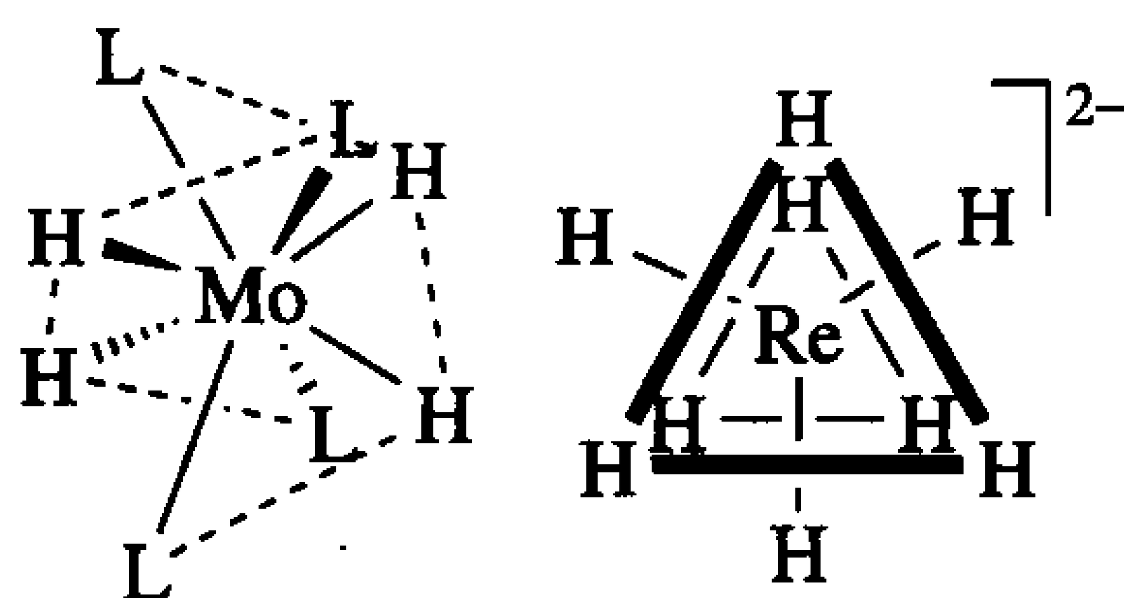


$$\underset{\textbf{15.8}}{WH_6(triphos)} + H^+ \longrightarrow \underset{\textbf{15.9}}{[WH_7(triphos)]^+}$$



$$[triphos = PPh(CH_2CH_2PPh_2)_2] \quad (15.24)$$

配合物 **15.9** 肯定至少有一个 $H_2$配体，但也可能是$[WH_3(H_2)_2(triphos)]^+$。这种 $d^2$式可以形成与 $H_2$配体的反馈键从而稳定 M—($H_2$)键；$d^0$结构的 $H_2$配合物目前还没有发现。光谱方法能显示出 $H_2$配体的存在但不能给出数目。七配位的聚合氢化物 $IrH_5(PEt_2Ph)_2$为五角双锥，而不是较常见的盖帽八面体，这也是由于氢配体体积小，其中有 5 个都在配合物的赤道平面上。八配位[如 $MoH_4(PMePh_2)_4$，配合物 **15.10**]倾向于形成十二面体，其中 H 配体处于受阻的 A 侧(表 2.5)。九配位的氢化物都是三帽三棱柱结构，这种几何构型首先在不寻常的均配型配合物$[ReH_9]^{2-}$(**15.11**)中被发现。**15.10** 和 **15.11** 中 H 配体间的连线只表示几何结构，不表示化学键。

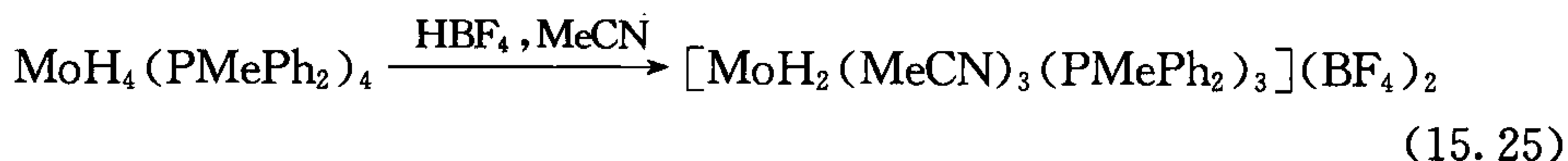



**15.10**　　**15.11**

几乎所有多氢化物的结构都不能用$^1$H NMR 分析手段确定，氢和磷之间存在偶合裂分，H 的数目($n$)一定程度上可以用 18 电子规则预测，而一个较有效的实

验方法是通过计算对膦配体质子选择性去耦后的磷谱中核磁信号峰的多重数($n$+1)(10.4 节)。

多氢化物的基本特性是很多多氢化物都会发生质子化,或形成稳定的阳离子聚合氢化物,或失去 $H_2$形成配位不饱和的配合物。这种配位不饱和的配合物可与任何可利用的配体结合,如溶剂分子(式 15.25);其他聚合氢化物则会失去 $H_2$,然后与 $N_2$或 CO(= L,式 15.27)结合,这在非经典的配合物中是极易发生的。配合物 $ReH_7(PPh_3)_2$很有趣,它能与吡啶、有机膦和多烯作用,生成取代的多氢化物(式 15.28)。



$$MoH_4(PMePh_2)_4 \xrightarrow{HBF_4,MeCN} [MoH_2(MeCN)_3(PMePh_2)_3](BF_4)_2 \qquad (15.25)$$



$$WH_4(PMePh_2)_4 \xrightarrow{HBF_4,thf} [WH_5(PMePh_2)_4]^+ \qquad (15.26)$$

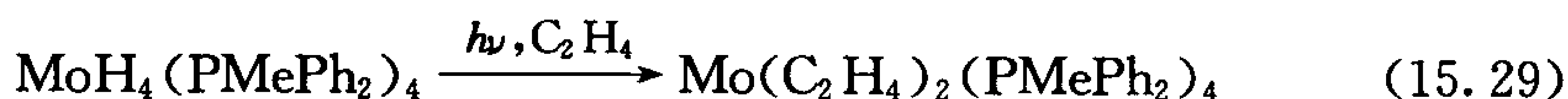


$$Ru(H_2)H_2(PPh_3)_2 \xrightarrow{L} RuLH_2(PPh_3)_2 \qquad (15.27)$$



$$Re(H_2)H_5(PPh_3)_2 \xrightarrow{diene} (diene)ReH_3(PPh_3)_2 \qquad (15.28)$$

光化学取代反应很有用,因为它通常会放出 $H_2$,在金属上产生一个或更多的 2e 中心(式 15.29)。



$$MoH_4(PMePh_2)_4 \xrightarrow{h\nu,C_2H_4} Mo(C_2H_4)_2(PMePh_2)_4 \qquad (15.29)$$

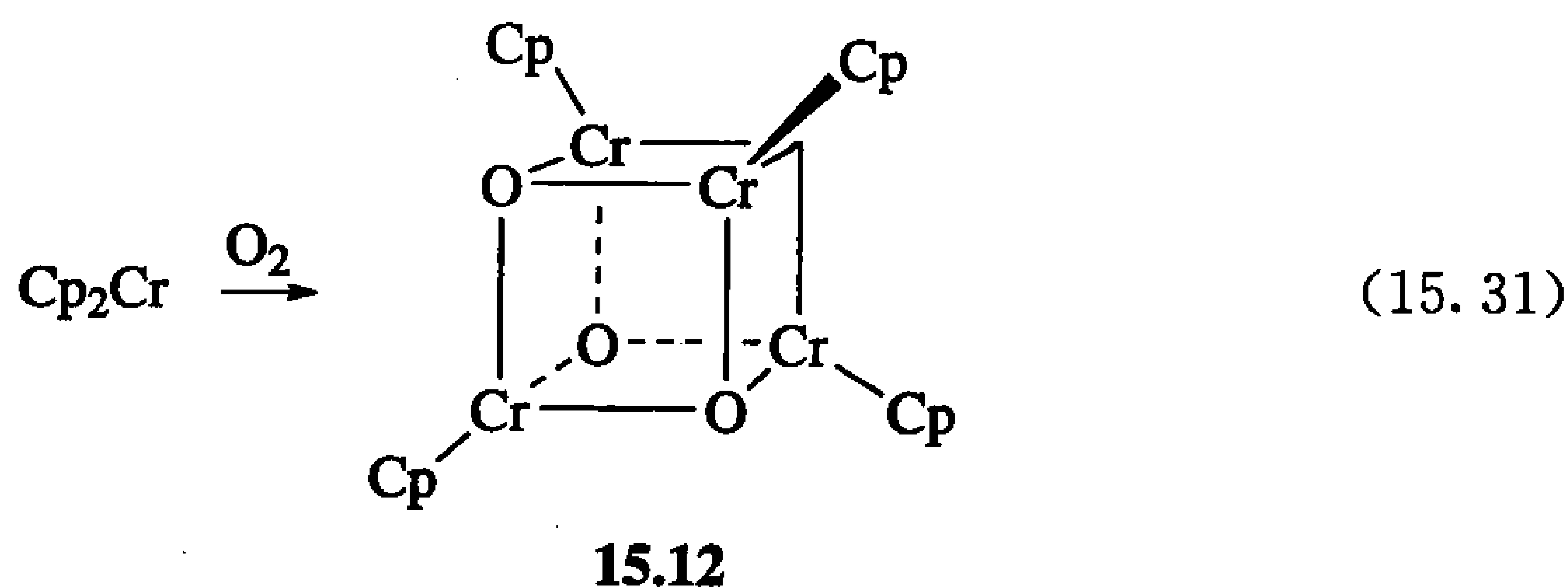
多氢化物对烷烃的活化作用的重要性在前面已经讨论过(式 12.33)。

## 15.4 茂基配合物

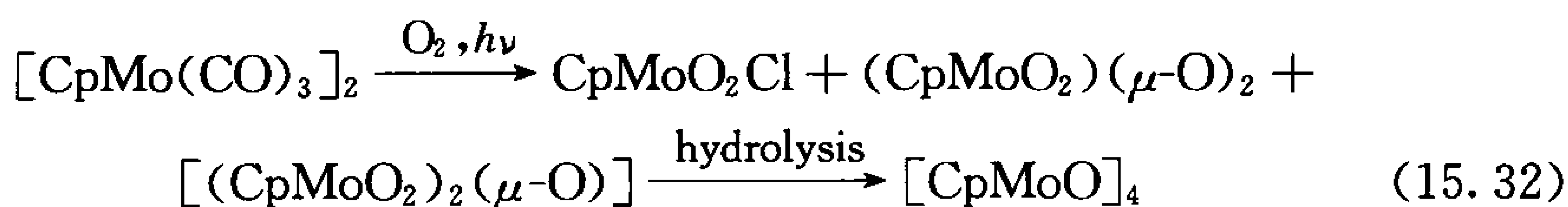
Cp 配体,尤其是 Cp* 配体对稳定高氧化态配合物非常有效。然而 Cp 配合物由于会发生聚合而难以表征,而 Cp* 配合物则是较好的可溶性配合物。几种高氧化态的卤代配合物多年前就已被发现,如 $Cp_2TiCl_2$、$Cp_2NbCl_3$、$Cp_2TaCl_3$和 $[Cp_2MoCl_2]^+$。含氧配合物和卤代配合物的合成通常是从茂羰基化合物或者茂金属氧化得到。$[CpMO]_4$类配合物如最早的 Fischer 配合物$[CpCrO]_4$(1960 年)具有立方烷结构(**15.12**)。



$$CpV(CO)_4 \xrightarrow{HBr/O_2,or\ Cl_2} CpVOX_2 \qquad (15.30)$$




**15.12**



$$[CpMo(CO)_3]_2 \xrightarrow{O_2, h\nu} CpMoO_2Cl + (CpMoO_2)(\mu\text{-}O)_2 + [(CpMoO_2)_2(\mu\text{-}O)] \xrightarrow{hydrolysis} [CpMoO]_4 \quad (15.32)$$

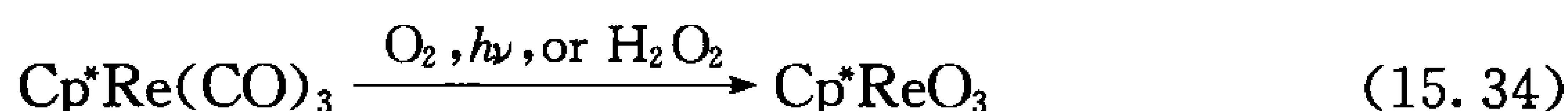


$$CpMo(CO)_3Me \xrightarrow{PCl_5} CpMoCl_4 \quad (15.33)$$

羰基与空气或者 $PCl_5$ 的反应是制备含氧配合物或氯代配合物的一般方法(式 15.32 和式 15.33)。

### 15.4.1 铼

铼的有机金属氧化学似乎最丰富。元素周期表中位于铼左边的元素由于亲氧性较强,其低氧化态的金属有机化合物因易被氧化或水解而难以存在。元素周期表从左向右,Re 是最后一个 M═O 键具有一定稳定性的元素。Herrmann 等[12]给出了制备整个系列 MeRe 和 Cp*Re 含氧配合物的方法。在 IR 光谱中 Re═O 振动非常强,黄色化合物 $Cp^*ReO_3$ 的 Re═O 振动吸收峰在 878 $cm^{-1}$ 和 909 $cm^{-1}$。IR 能提供有用的数据来表征所有这些配合物。



$$Cp^*Re(CO)_3 \xrightarrow{O_2, h\nu, \text{or } H_2O_2} Cp^*ReO_3 \quad (15.34)$$

$Cp^*ReO_3$ 在不同条件下部分还原会得到如图 15.5 所示的产物。注意 $SnMe_4$ 烷基化反应的选择性与 MeMgBr 不同。双核配合物很有意思,因为人们发现它们的 M—M 距离很短,表明 M—M 键的存在,这些特征对于高价金属来说有点意外。用 CO 还原则生成一种较罕见的含氧羰基化合物:因为 CO 常见于低价金属,而 M═O 键常出现在高价金属中,这两种配体极少出现在同一配合物中。化合物 **15.14** 作为一个特殊的氢簇合物很有意思。化合物 **15.15** 是混合价配合物,末端连接 CO 的为 Re(II),而末端连接含氧基团的为 Re(IV);而且半桥式的 CO 也是该配合物的一个显著特征。图 15.5 所示的所有 $Cp^*ReX_4$ 化合物都存在高低自旋态之间的平衡,导致 $^1H$ NMR 图谱随温度变化。例如,以 $CDCl_3$ 为溶剂时,$Cp^*ReCl_3Me$ 中 ReMe 信号峰是一个宽峰,在 −50℃时 $\delta$ 为 13.5 ppm,在 50℃时 $\delta$ 则为 36.5 ppm。

### 15.4.2 其他金属

Maitlis 介绍了一些 Ir(V)和 Rh(V)的烷基配合物,如 $Cp^*IrMe_4$。Zr,Nb,Ta,Mo 和 W 也存在 $M(\eta^3\text{-allyl})_4$ 配合物。假如抓氢键上发生了氧化加成反应,则有些抓氢键的配合物偶尔也具有高氧化态。在具有双重抓氢键的例子中认为存在 Pd(VI),但是这种抓氢键很特别,它是作用在 Si—Si 键上而不是在 C—H 键或 Si—H 键上。通常认为抓氢物种具有经典氧化态,把抓氢键看成一个中性配体(3.4 节);如果这样的话,具有双重抓氢键的 Pd(VI)就变成 Pd(II)[13]。

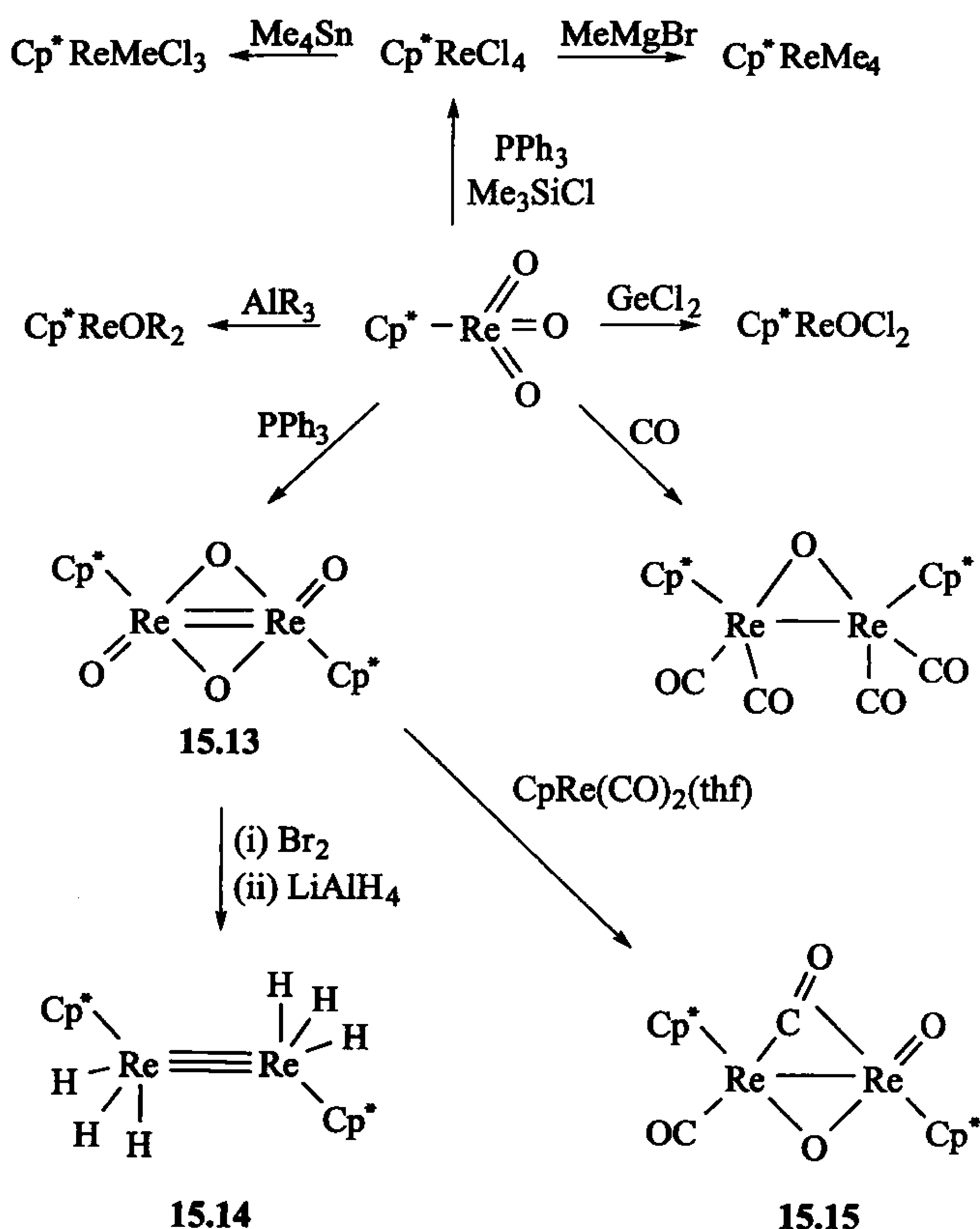



图 15.5　关于 Cp*Re 的一些高氧化态金属有机化学性质

## 15.5　*f* 区配合物

*f* 区金属[14]包括 4*f* 金属 La～Lu 和 5*f* 金属 Ac～Lr。常用的术语“镧系”和“锕系”分别来自两个系列的第一个元素。符号 Ln 通常用于指代整个镧系，不特指其中的某一元素。有时也会用更古老的术语——稀土元素来表示镧系元素。锕系元素具有放射性，只有 Th 和 U 具有足够的稳定性，因其容易控制而成为放射化学原料（$^{238}$U 的半衰期 $t_{1/2}=4.5\times10^{9}$ 年；$^{232}$Th 的半衰期 $t_{1/2}=1.4\times10^{10}$ 年）。虽然第 3 族的钪(Sc)和钇(Y)没有 *f* 电子，但它们的化学性质与 *f* 区元素非常相似，因此它们通常也被看成 *f* 区元素。

与 *d* 区的 *d* 电子不同的是，4*f* 电子不能成键，所以没有相应的配位场效应和 18 电子规则。配合物以离子型为主，对特定的几何构型其电子构型没有规律——实际上，通常会出现无规则的几何构型。配体会不断加到金属上直至充满金属周

围的可用空间，使配合物达到空间饱和。如果选定的配体不能使金属空间饱和，则相邻的分子会通过桥联形成寡聚或多聚结构。为防止桥联的发生或形成单体结构，就需要使用大体积配体。所以设计这些元素的配体的关键是要对空间效应作仔细的调整。高的桥联趋势也意味着配体的重新排布和交换通常进行得很快。

没有配位场效应的另一个结果是 $f$ 区配合物的磁性与母体金属离子的磁性相同。对 $d$ 区元素来说，一个 $d^2$ 配合物如 $CpWCl_2$ 由于 $d$ 轨道的裂分一般呈逆磁性(图 5.5)。相反，$5f^2$ 的 $Cp_2UCl_2$ 就有两个未成对电子。

$d$ 区元素的一个重要特征是具有多个价态，但 $4f$ 元素一般为正三价。表 15.2 列出了 $4f$ 元素的电子构型和一般氧化态的电子构型。$f$ 区元素具有明显的形成未填充、半填充或全充满的 $f$ 电子层的趋势，所以存在 Ce(IV)、Eu(II)、Tb(IV)和 Yb(II)这些非 M(III)价态。$f$ 层未填充和全填充时的氧化态也很重要，因为它们都呈逆磁性，可以用常规核磁氢谱与核磁碳谱对相应的配合物进行研究。在其他氧化态中，顺磁性的 Pr(III)、Sm(II)、Sm(III)和 Eu(III)由于谱线变宽相对较小，其核磁图谱相对容易观察。基于上述原因，毫无疑问，La(III)、Ce(IV)、Yb(II)、Lu(III)以及第 3 族逆磁性的 Sc(III)和 Y(III)是研究得最充分的氧化态。

**表 15.2　镧系元素电子构型和离子半径**

| 元素 | 原子构型 | M(II)构型 | M(III)构型 | M(IV)构型 | M(III)半径/Å |
|---|---|---|---|---|---|
| La | $4f^0 5d^1 6s^2$ | | $4f^0$ | | 1.16 |
| Ce | $4f^2 5d^0 6s^2$ | | $4f^1$ | $4f^0$ | 1.14 |
| Pr | $4f^3 5d^0 6s^2$ | | $4f^2$ | $4f^1$ | 1.13 |
| Nd | $4f^4 5d^0 6s^2$ | $4f^4$ | $4f^3$ | | 1.11 |
| Pm | $4f^5 5d^0 6s^2$ | | $4f^4$ | | 1.09 |
| Sm | $4f^6 5d^0 6s^2$ | $4f^6$ | $4f^5$ | | 1.08 |
| Eu | $4f^7 5d^0 6s^2$ | $4f^7$ | $4f^6$ | | 1.08 |
| Gd | $4f^7 5d^1 6s^2$ | | $4f^7$ | | 1.05 |
| Tb | $4f^8 5d^0 6s^2$ | | $4f^8$ | $4f^7$ | 1.04 |
| Dy | $4f^9 5d^0 6s^2$ | $4f^{10}$ | $4f^9$ | | 1.03 |
| Ho | $4f^{10} 5d^0 6s^2$ | | $4f^{10}$ | | 1.02 |
| Er | $4f^{11} 5d^0 6s^2$ | | $4f^{11}$ | | 1.00 |
| Tm | $4f^{12} 5d^0 6s^2$ | $4f^{13}$ | $4f^{12}$ | | 0.99 |
| Yb | $4f^{13} 5d^0 6s^2$ | $4f^{14}$ | $4f^{13}$ | | 0.99 |
| Lu | $4f^{14} 5d^1 6s^2$ | | $4f^{14}$ | | 0.98 |

如表 15.2 所示的 M(III)离子半径的变化，由于原子核中质子数目的增加导致了电子层的收缩，新增的 $f$ 电子位于深处，难以屏蔽核电荷。大多数情况下，原

子序数相邻的两个元素之间的原子半径和价态的变化都很明显。但这种情况下却相反，原子半径变化很平稳，而且常见化合价也保持在 M(III)，所以能很好地控制 M—L 键的键长。因为配体的圆锥角(4.2 节)随着配体向金属的靠近而增大，所以金属半径变化时，配体的有效空间体积将随之逐渐变化。元素 La～Lu 的镧系收缩有助于说明，元素周期表中镧系元素后面的第三过渡周期 *d* 区金属 Hf～Hg 的原子半径与第二过渡周期相比，其增加值比根据第一过渡周期和第二过渡周期 *d* 区金属的半径变化推测得到的增加值更小。下列一些金属键半径变化数据可以说明这一点：Ti，1.47 Å；Zr，1.59 Å；Hf，1.59 Å；Cr，1.29 Å；Mo，1.40 Å； W，1.41 Å；Ni，1.25 Å；Pd，1.37 Å；Pt，1.39 Å。

随着离子半径的改变，常见配位数也会改变，如水合离子$[Ln(H_2O)_n]^{3+}$，对于较大的离子 La～Eu，$n$ 为 9；对于较小的离子 Tb～Lu，$n$ 为 8。对于 $Gd^{3+}$，$n=8$ 和 $n=9$ 的离子具有大概相等的能量。后镧系离子体积更小，其 Lewis 酸性稍微增强。

相比具有较低 Pauling 电负性(1.0～1.25)的 *d* 区元素，离子键在 *f* 区元素化学中起的作用更大，尽管并不是唯一的作用。*f* 电子位于离子或配合物的深处，不参与配位，因此其自由离子与其所有配合物的磁矩和颜色几乎都一样，正因为 *f* 电子位于深处，远离配体的约束和溶剂化的影响，所以在 UV-Vis 光谱中，决定离子颜色的 *f-f* 跃迁是很明显的。这种跃迁还与镧系化合物常有的强发光现象有关，如彩电中的红色 Eu 基磷光体和 Nd 基 YAG 激光器。将一个电子由 *f* 层激发到 *d* 层并不需要太多能量，然而产生的 $4f^n$ 至 $4f^{n-1}5d$ 的跃迁一般在紫外区域可探测到。5*d* 电子层因受到配体的影响，$f\rightarrow d$ 谱带会变宽，吸收波长由配合物的性质决定。例如，$[\{\eta^5\text{-}C_5H_3(SiMe_3)_2\}_3Ce]$的 $f\rightarrow d$ 谱带的能量有一定程度的降低，因此吸收峰出现在可见光范围内的 17 650 $cm^{-1}$处，而 $Ce^{3+}$ 自由离子的气相紫外光谱吸收峰则在 49 740 $cm^{-1}$处。

在 5*f* 元素中，Th 主要呈现 $5f^0$ Th(IV)氧化态，U 则有 $5f^3$ U(III)，$5f^2$U(IV)，$5f^1$U(V)和 $5f^0$U(VI)氧化态。锕系配合物与 4*f* 元素相比在成键时共价成分较多，这与其较高的电负性(U，1.38)相符合，而且在 U 的还原态中也容易形成反馈键。因此，锕系的 5*f* 电子层较 4*f* 电子层更容易成键。

### 15.5.1 镧系金属有机化学

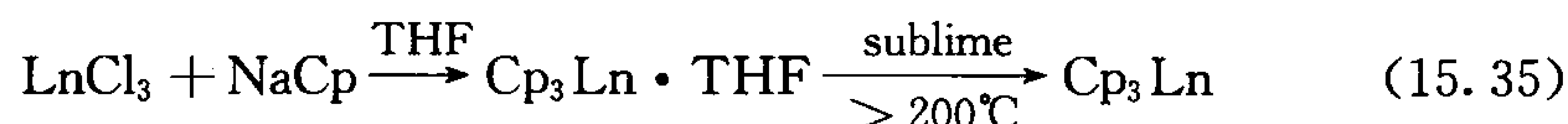
Ln(III)氧化态化合物与较前的 *d* 区元素的最高氧化态化合物的化学性质很相似。当然，镧系配合物从 $4f^1$ 至 $4f^{13}$ 的电子构型都是顺磁性的。另一个不同点是 Ln(III)离子的体积比 Ti(IV)～Hf(IV)大，使 *f* 区元素配合物具有更高的优先配位数，典型的镧系配合物为 8 配位。

因为 $Ln^{3+}$ 是硬 Lewis 酸，优先和硬配体相结合，尤其是 O 配体，所以经常说

这些离子是亲氧的。Marks 对 $Cp_2^*Sm$-X 系列化合物键能的研究表明，成键优先顺序并没有软硬理论描述的那么清晰：Cl>CCPh>Br>O(*t*-Bu)>S(*n*-Pr)>I>H>$NMe_2$>$PEt_2$。

当 R 基团不易发生 $\beta$ 消除时，那么 LiR 和 $LnCl_3$ 反应可合成简单的烷基化合物，如$[LnMe_6]^{3-}$系列的阴离子配合物。从 12e(La)到 26e(Lu)的配合物说明 18 电子规则并不适用于镧系。若要避免发生桥联则需要大体积的烷基配体，如三角形的三配位系列配合物$[Ln\{CH(SiMe_3)_2\}_3]$。$f$ 区配合物发生 $\beta$ 消除的反应驱动力比 $d$ 区更小，因为 M—H/M—C 键的能量差对 M—H 键较为不利。实际上，$f$ 区常发生 $d$ 区少见的 $\beta$ 烷基消除现象。

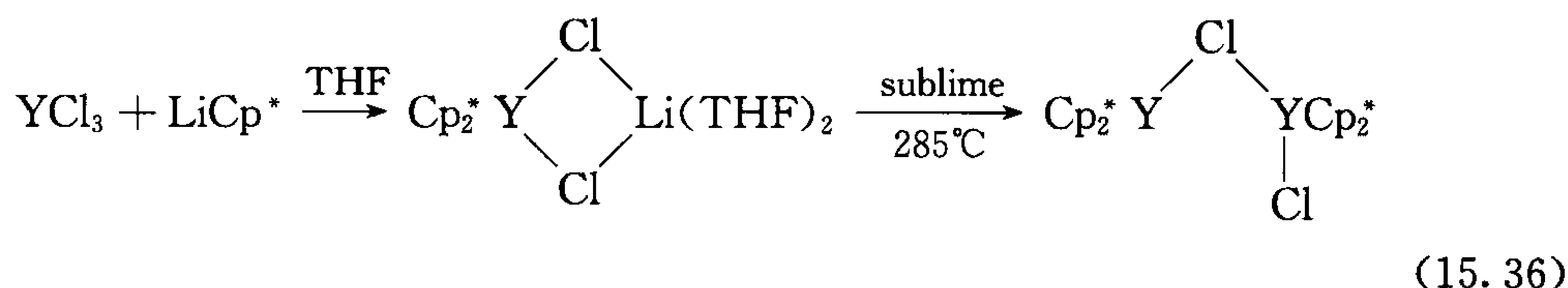
茂基配体[15]吸引了人们最多的注意力，因为它们能形成离子键，且容易通过取代基的改变来调控空间位阻，所以能很好地适合这些金属。早在 1954 年，Wilkinson 和 Birmingham 就合成了第一类 $LnCp_3$ 配合物，离子模型最适合这些配合物，因为 Cp 电子主要集中在配体上，但由于金属带+3 电荷，金属—配体键的键能依然很高。强的亲氧性导致了 THF 配合物的生成，它在温度高于 200℃时才脱去溶剂(式 15.35)。



$$LnCl_3 + NaCp \xrightarrow{THF} Cp_3Ln \cdot THF \xrightarrow[>200℃]{sublime} Cp_3Ln \qquad (15.35)$$

配合物的固态结构采取精巧的有序排列。只有$(\eta^5\text{-}Cp)_3Yb$ 不需桥联就刚好能达到空间饱和，因此它具有严格的单体结构。其他配合物的金属离子间都有一定程度的 Cp 桥联。体积比 Yb，Lu 和 Sc 小的离子以$[(\eta^5\text{-}Cp)_2M]^+$为单体通过 $\eta^1\text{-}Cp^-$ 基团的桥联形成一条无限长链。而体积比 Yb 大的离子则具有$(\eta^5\text{-}Cp)_3M$ 结构，并通过可用的空间与相邻的 $Cp_3M$ 单元进行桥联。

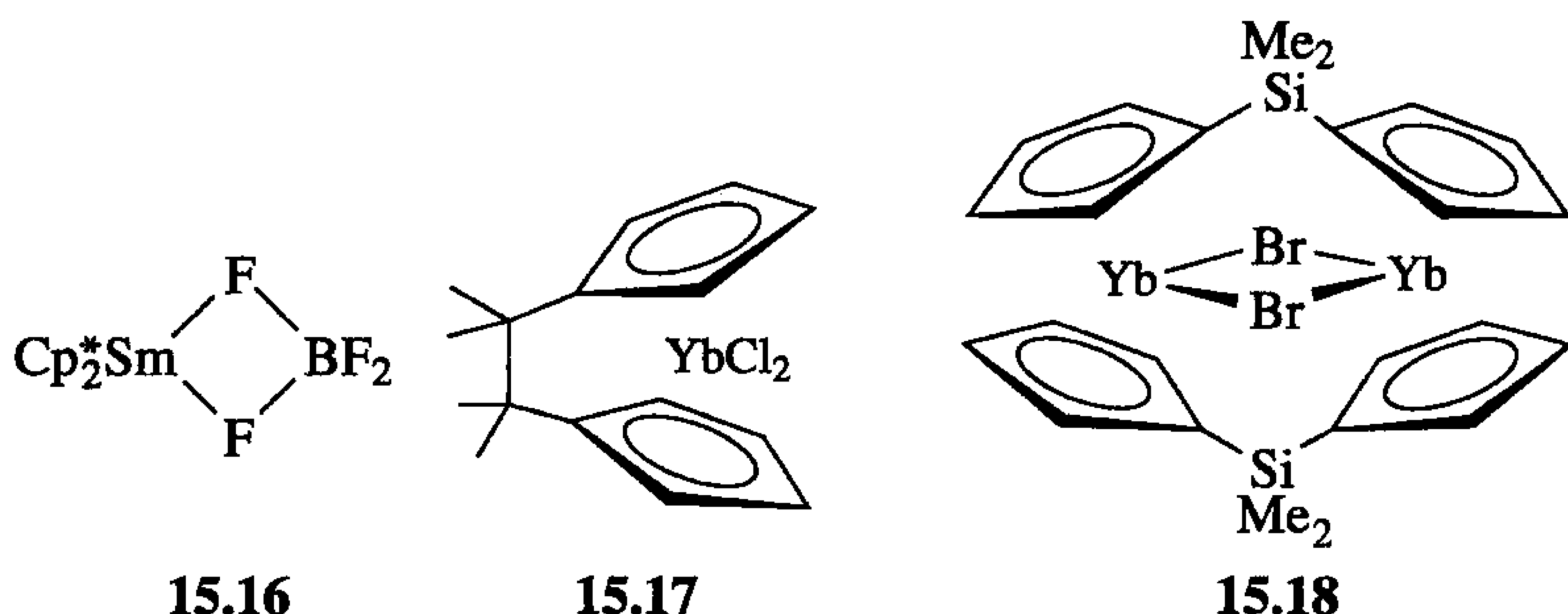
二茂基的配合物也存在，在式 15.36 中有关 Y 的例子列出了 LiCl 是如何与产物形成加成物的，该加合物在 285℃下才断裂。注意比较式 15.36 中产物的单桥结构与$[Cp_2Y(\mu\text{-}Cl)_2YCp_2]$中的双桥结构的区别，这也是由 Cp 与 Cp* 间的空间差异导致的。




(15.36)

就像具有亲氧性一样，镧系配合物同样具有相当强的亲氟性。因此 $BF_4^-$ 不再像对于靠后的 $d$ 区元素那样是相对较难配位的阴离子，**15.16** 就是一个螯合的氟硼酸盐。甲基也能发生桥联，如$[Cp_2Lu(\mu\text{-}Me)_2AlMe_2]$。其亲氧性也使 4$f$ 和 5$f$ 金属有机化合物对水和空气极不稳定，这方面和较前的 $d$ 区金属一样。

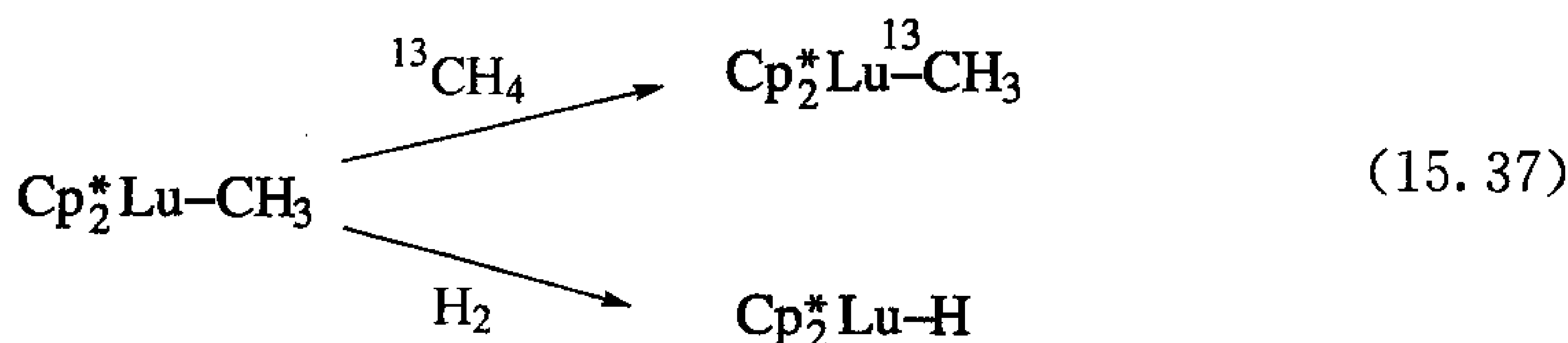
Cp 环也可以连接起来形成柄式构型，如 **15.17** 和 **15.18** 所示的两个例子。



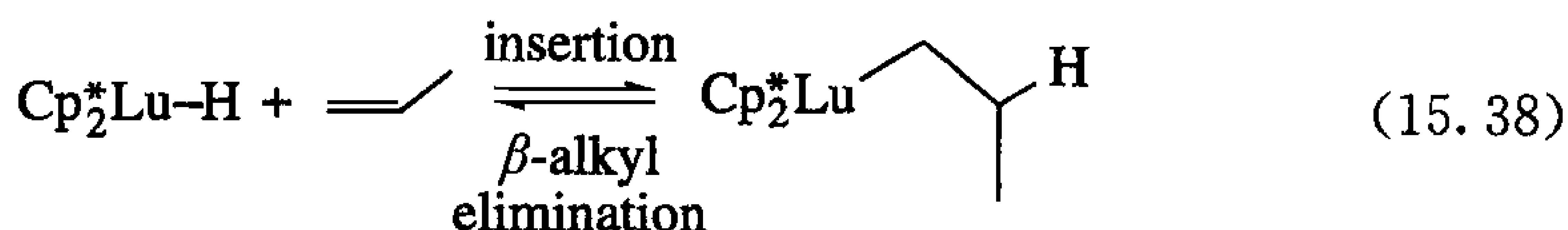

**15.16**　　**15.17**　　**15.18**

早期(1982 年)关于烷烃活化的惊人发现之一是配位的甲基与自由甲烷分子之间通过 $\sigma$ 键复分解反应发生的 Watson 交换反应，这一现象是通过对甲烷上碳原子进行$^{13}$C 同位素标记来发现的。

同样的烷基也可与 $H_2$ 发生氢化反应(式 15.37)，与烯烃插入反应一样，也可能发生 $\beta$ 烷基消除反应(式 15.38)。

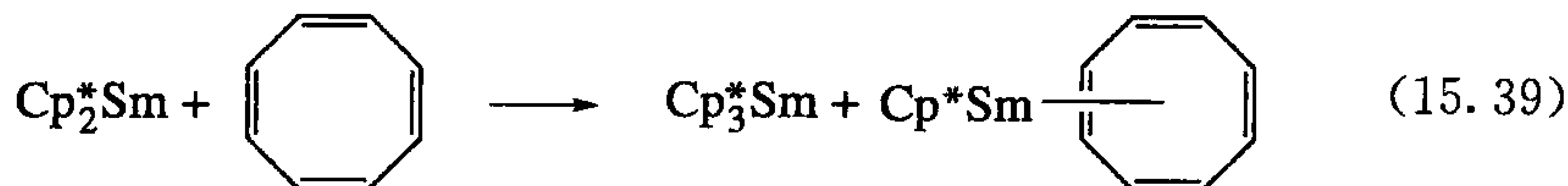



(15.37)

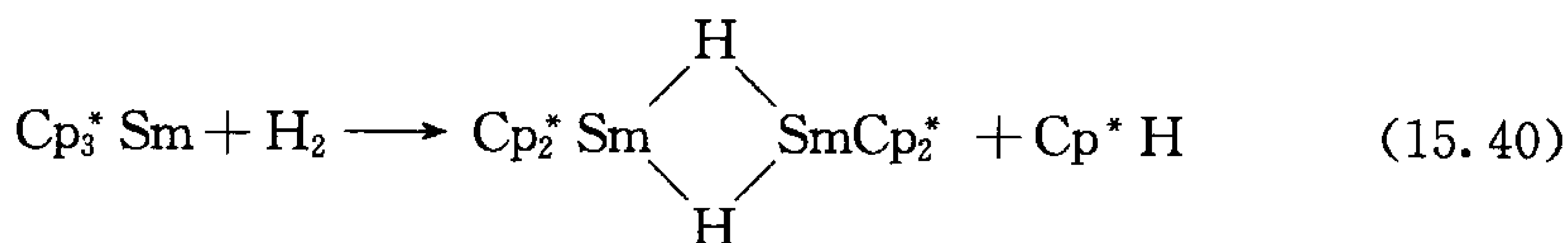



(15.38)

多年来都没有发现 Cp* 可生成 $Cp_3^*$ Ln 化合物，可能是因为它体积太大了。式 15.39 中的反应有很强的反应驱动力，能形成三配位的配合物。四配位的配体从两个 Sm(II)单元中分别获取一个电子生成两个 Sm(III)配合物。对该三配位配合物进行深入研究发现，Sm—C 键的键长(平均 2.82 Å)比平常(2.75 Å)要长，这是因为空间拥挤使 Cp* 配体远离金属。事实正如所料，其中一个 Cp* 基团很容易离去，见式 15.40[16]。




(15.39)

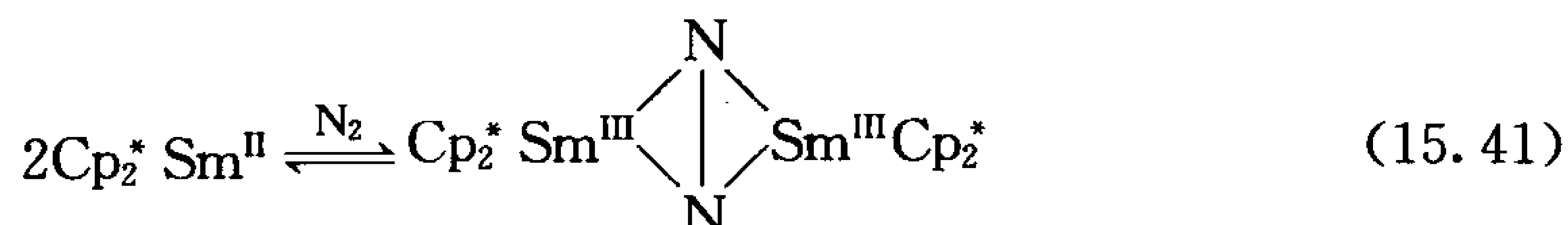



(15.40)

$Cp_2^*$ Sm 是一种还原型有机镧系配合物[Sm(II)]。与二茂铁完全不同的是，

它拥有特殊的强烈扭曲的结构。一个可能的原因是这种离子型体系还没有特别适合的几何构型,而扭曲的排列又可以产生偶极,从而与相邻的 $Cp_2^*Sm$ 偶极发生作用。

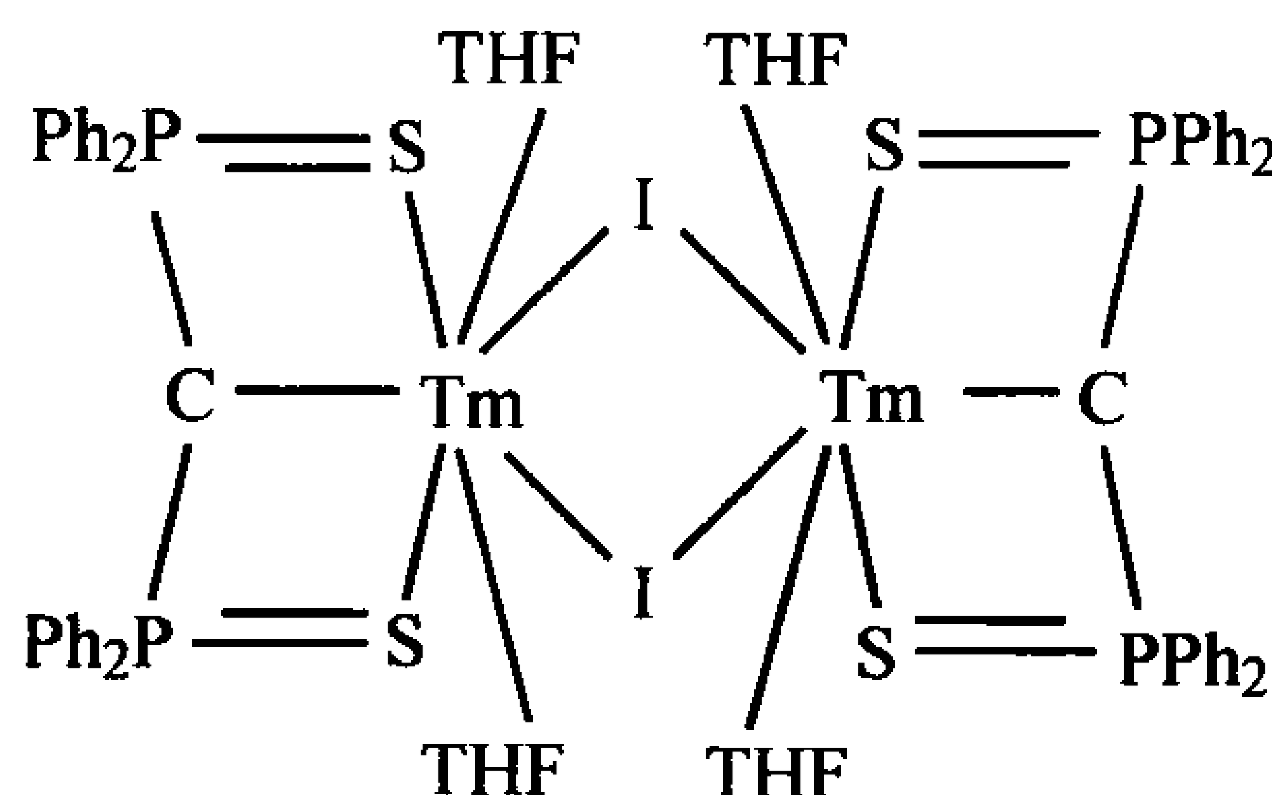
$Cp_2^*Sm$ 可与 $N_2$ 发生可逆反应生成桥联的 $\eta^2$-$N_2$ 配合物(式 15.41)。反应中 $N_2$ 被还原为 $\{N_2\}^{2-}$,而金属变为 Sm(III)[17]。



(15.41)

像 CO 这样的配体与 4*f* 元素结合得很弱,如 $Cp_2^*Eu$ 与 CO 生成 $Cp^*Eu(CO)$ 的反应是一个平衡反应[18]。对于 $Cp_2^*Yb$,该平衡反应的产物有 $Cp_2^*Yb(CO)$ 和 $Cp_2^*Yb(CO)_2$。在这里,晶体结构的检测已无效,IR 光谱数据 $\nu$(CO)需要与 DFT 计算所预测的图谱进行比较来解释[18]。结果表明:$Cp^*Eu(CO)$ 中的 CO 是常规的 C 原子配位,而 Yb 的加成产物则含有异羰基的 O 原子配位:$Cp_2^*Yb(OC)$ 和 $Cp_2^*Yb(OC)_2$。这既说明了现代计算化学的威力,也表明了 4*f* 金属有强烈的亲氧性。$Cp^*Ln$ 与 CO 之间的成键特点主要是偶极-偶极作用,从 Eu 到 Yb 的羰基向异羰基的变化,是因为 $4f^{14}$Yb(II)中的 CO 末端碳原子比 $4f^7$Eu(II)中的末端碳原子更富电子,所以产生了更大的电子-电子间排斥。另一个软配体 MeC≡CMe 与 $Cp_2Yb$ 的弱加合物已经被分离并用 X 射线单晶衍射进行表征,但所得到的 Yb—C 的距离为 2.85 Å,比与 Cp 碳相连的 Yb—C 的距离 2.66 Å 更长。异腈 RNC 的确能与 Ln(III)很好结合,如 $Cp_3Ln(CNPh)$,但这只是因为 RNC 实际上是一个 $\sigma$ 电子给体;其反馈作用很弱,这从与 Ln(III)键合时 $\nu$(NC)增加了 60～70 $cm^{-1}$,而在配合物 $Cp_2W(NCPh)$ 中 $\nu$(NC)则减小可以看出。

由于镧系配合物不能形成有效的反馈键,因此卡宾配体不得不通过自身取代物来获得稳定,而不能通过金属获得稳定,**15.19** 就是这种配合物[19]。




**15.19**

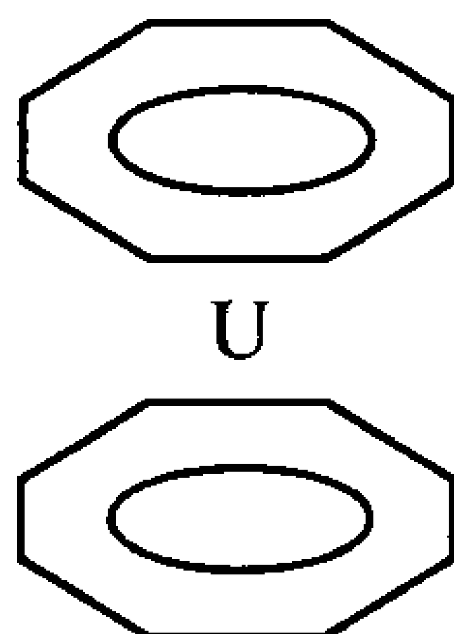
已知的还有其他非 Cp 化合物,如 $CpSc^{III}(\eta$-cot),甚至还有 Sc(0)芳基配合物,$Sc(\eta^6\text{-}ArH)_2(Ar=1,3,5\text{-}C_6H_3(t\text{-}Bu)_3)$[20]。

有关镧系配合物在有机合成中的一些应用已在第 14 章中介绍过了[21]。

### 15.5.2 锕系金属有机化学

所有锕系元素都具有放射性，只有铀和钍放射性较弱，能够在标准实验室中进行合成实验。大多数锕系配合物都含有硬配体[14]，而且其金属有机化合物对空气和水都非常敏感，如三角形的 U(III)烷基配合物$[U(CH(SiMe_3)_2)_3]$。而空间体积较小的甲基则需要达到空间饱和，8-配位的 U(Ⅳ)配合物 $UMe_4(Ph_2PCH_2CH_2PPH_2)_2$证明了这一点。

双环辛四烯合铀[22](**15.20**)是 1968 年以来的一项重大发现。该配合物表明，对镧系元素来说，$U^{4+}$拥有较大的离子半径和较多的电荷，它能与平面芳香的 10π 电子环辛四烯二价阴离子($cot^{2-}$)反应生成稳定的 $U(cot)_2$。这个 22 电子的引火化合物也说明了 18 电子规则不适用于 5*f* 元素。



**15.20**

同样，环戊二烯基作为观众配体也被广泛使用，式 15.42 所示为一个钍的烷基配合物如何与 $H_2$发生氢化反应。

$$[Cp_2^* ThCH_2SiMe_3]^+ + H_2 = [Cp_2^* ThH]^+ + SiMe_4 \qquad (15.42)$$

羰基化合物在 5*f* 系列化合物中更稳定。$(Me_3SiC_5H_4)_3U(CO)$具有较低的 ν(CO)值($1976\ cm^{-1}$)，但它很容易失去 CO。碱性更强的$(C_5Me_4H)_3U$能定量生成$(C_5Me_4H)_3U(CO)$，它具有非常低的 ν(CO)($1880\ cm^{-1}$)，这说明其中存在强反馈 π 键 U—CO[23]。



- 顺磁性的金属有机化合物，包括 *f* 区化合物，虽然研究起来较为困难，但为未来的发展提供了大量未开发的资源。
- 决定 *f* 区化合物的结构的是空间饱和度而非电子数。在这些化合物中离子键占主导地位，反馈键只出现在 5*f* 元素中，而且通常比较弱。

## 参 考 文 献

[1] B. N. Figgis and M. A. Hitchmar, *Ligand Field Theory and Its Applications*, Wiley, New York, 2000.

[2] R. Poli, *Chem. Rev.* **96**, 2135, 1996; R. Poli and J. N. Harvey, *Chem. Soc. Rev.* **32**, 1, 2003.

[3] D. Schroder, S. Shaik and H. Schwarz, *Acc. Chem. Res.* **33**, 139, 2000.

[4] J. N. Harvey, R. Poli and K. M. Smith, *Coord. Chem. Rev.* **238**, 347, 2003.

[5] J. L. Detrich, O. M. Reinaud, A. L. Rheingold, and K. H. Theopold, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 11745, 1995.

[6] I. Feinstein-Jaffé, J. C. Dewan and R. R. Schrock, *Organometalllics* **4**, 1189, 1985.

[7] A. J. Canty, *Acc. Chem. Res.* **25**, 83, 1992.

[8] (a) J. J. Kennedy-Smith, K. A. Nolin, P. Gunterman, and F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 4056, 2003; (b) J. R. Krumper, M. D. Pluth, R. G. Bergman, and F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 14684, 2007; (c) P. M. Reis, P. J. Costa, C. Carlos, J. A. Romao, J. A. Fernandes, M. J. Calhoeda, and R. Royo, *Dalton. Trans.* **2008**, 1727.

[9] R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **30**, 9, 1997.

[10] R. H. Crabtree, *Angew. Chem. -Int. Ed. Engl.* 32, 789, 1993; F. Maseras, A. Lledos, E. Clot, and O. Eisenstein, *Chem. Rev.* **100**, 601, 2000; G. J. Kubas, *Metal Dihydrogen and Sigma Bond Complexes*, Kluwer, New York, 2001; G. J. Kubas, *Chem. Rev.* **107**, 4152, 2007.

[11] D. Michos, X. L. Luo, J. W. Faller, and R. H. Crabtree, *Inorg. Chem.* **32**, 1370, 1993.

[12] A. M. J. Rost, W. A. Herrmann, and F. E. Kuehn, *Tetrahedron Lett.* **48**, 1775, 2007 and references therein.

[13] R. H. Crabtree, *Science* **295**, 288, 2002.

[14] S. A. Cotton, *Lanthanide and Actinide Chemistry*, Wiley, New York, 2006.

[15] S. Arndt and J. Okuda, *Chem. Rev.* **102**, 1953, 2002; P. M. Zeimentz, S. Arndt, B. R. Elvidge, and J. Okuda, *Chem. Rev.* **106**, 2404, 2006.

[16] W. J. Evans and B. L. Davis, *Chem. Rev.* **102**, 2119, 2002.

[17] E. A. Maclachlan and M. D. Fryzuk, *Organometallics* **25**, 1530, 2006.

[18] M. Schultz, C. J. Burns, D. J. Schwartz, and R. A. Andersen, *Organometallics* **20**, 5690, 2001; L. Maron, L. Perrin, O. Eisenstein, and R. A. Andesen, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 5614, 2002.

[19] T. Cantat, F. Jaroschik, L. Ricard, P. Le Floch, F. Nief, and N. Mézailles, *Organometallics* **25**, 1329, 2006

[20] P. Mountford and B. D. Ward, *Chem. Commun.* **2003**, 1797.

[21] G. A. Molander and J. A. C. Romero, *Chem. Rev.* **102**, 2161, 2002.

[22] J. C. Berthet, P. Thuery, and M. Ephritikhine, *Organometallics* **27**, 1664, 2008.

[23] M. D. Conejo, J. S. Parry, E. Carmona, M. Schultz, J. G. Brennann, S. M. Beshouri, R. A. Andersen, R. D. Rogers, S. Coles, and M. Hursthouse, *Chem. Eur. J.* **5**, 3000, 1999.

## 练　习　题

1. 为什么化合物 $Ti(CH_2Ph)_4$ 不能与 CO 形成稳定的加合物?
2. 假如化合物 $Ti(CH_2Ph)_4$ 的不稳定的 CO 加合物是形成配合物 $Ti(COCH_2Ph)_2(CH_2Ph)_2$ 的中间体,那么为什么这个加合物具有特别的反应性?
3. 为什么 V 的最高氧化态烷基配合物是 $VR_4$,而 Ta 是 $TaR_5$?
4. 式 15.7(与 $Br_2$ 反应)的可能机理是什么? 化合物 **15.6** 和 **15.7** 能否发生同类型的反应?
5. 化合物 $MO(C_2H_4)_2(PR_3)_4$ 中的乙烯互为反式,请问 C—C 键的方向与另一分

子有关吗？（请画出俯视分子图的主要轴）

6. 为什么烯烃聚氢配合物比较稀少？为什么配合物 $Re(cod)H_3(PR_3)_2$是个特例？（它的立体结构是五角双锥，两个 $PR_3$为轴向）。
7. 写出下列化合物理论上可能的自旋量子数 $S$：

   $CpCrLX_2$，$CpMnL_2X_2$，$CpFeLX_2$，$CpCoLX_2$
8. $Cp_2^*LuH$ 与 $C_6H_6$反应生成$[(Cp_2^*Lu)_2C_6H_4]$，请预测这个化合物的结构？
9. 写出下列构型可能的自旋态：

   ① $d^6$八面体；② $f^2$八配位；③ $d^3$八面体。

# 第 16 章 生物有机金属化学

随着人们对生命的化学基础的理解飞速发展，生物学对化学的影响将越来越大[1]。生命体中的有机和无机概念[2]早已为人们所熟知。然而直到辅酶 $B_{12}$ 的发现(16.2 节)，可作为稳定物种或反应中间体的有机金属化合物也存在于生物体中这一事实才被人们所认识。大自然很少使用有机金属化学，我们今天看到的例子被认为是地球早期生命形式留下的痕迹[3]，那时的生命系统不得不依赖 $H_2$，CO，$CH_4$ 等简单分子而生存，于是就需要更广泛地使用有机金属化学。Co 和 Ni 在生物体内很罕见，但是生物体中发现的 Co 和 Ni 往往都是和有机金属化学联系在一起的。生物有机金属化学(bioorganometallic chemistry)一词的出现可以追溯到 1985 年[4]。我们将首先介绍生物有机金属化学在酶应用方面的生物化学基础。

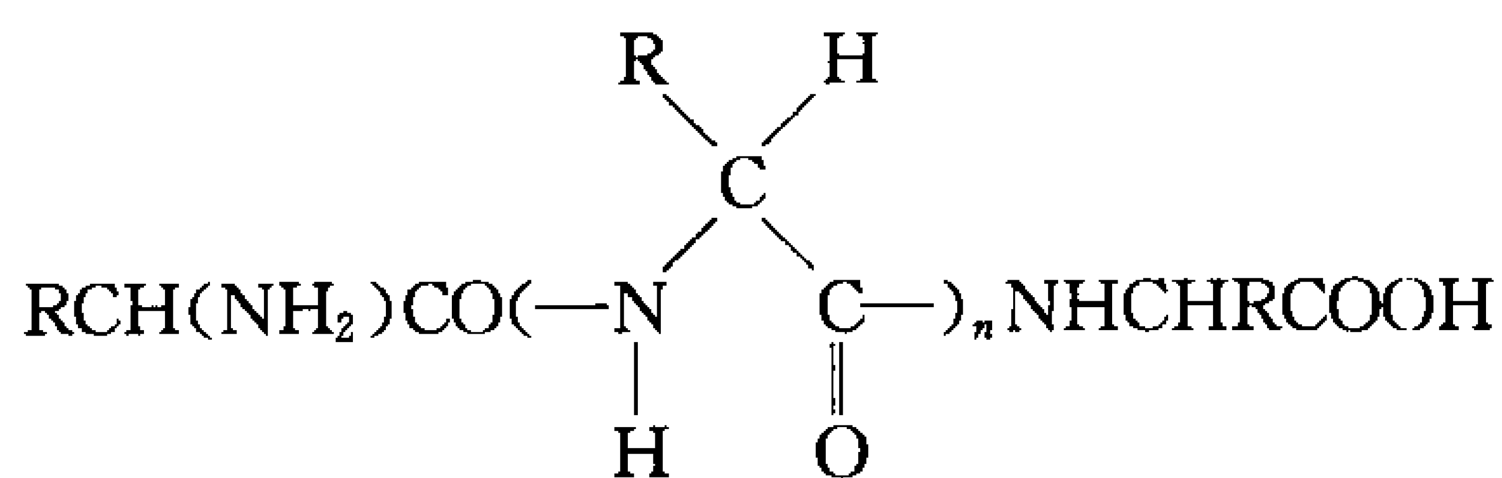
本章描述的所有体系都具有有机金属特征。几种形式的辅酶 $B_{12}$ 均有 M—C 或 M—H 键。在固氮中，CO 可竞争结合在活性中心位置。Ni 酶被认为是通过形成 M—H($H_2$ 酶)或 M—C(CODH 和 MeCoM 还原酶)中间体来实现其功能。

## 16.1 前 言

生命化学最重要的特征之一是生物化学反应必须严格可控，反应仅发生在需要的时间和地点。实现这一途径的方法之一是反应仅在催化下才能进行。生物体只要将适当的催化剂激活或失活就可以控制其生物化学过程。生物催化剂——酶(enzymes)可以是溶解性的或与膜结合的。有时生物催化剂甚至是酶配合物的一部分，在这种情况下它们成为更大的生物机器的一环。

### 16.1.1 蛋白质

本质上，所有的酶都是蛋白质(proteins)，即酶是由一条或多条具有如 **16.1** 所示分子结构的多肽链组成的。$n$ 为 20～100，每种酶可能有几条单独的多肽链或二级结构单位。有时候两条或者更多的蛋白质结合在一起才能形成活性酶。构成蛋白质高聚物的单体都是由 L 型氨基酸 $RCH(NH_2)COOH$ 组成的。在蛋白质中发现 20 多种常见的氨基酸，每个氨基酸的 R 基各不相同(表 16.1)。蛋白质链中 R 基的顺序构成其一级结构，具有重要的意义。每种酶都有特定的 R 基团顺序，同类物种分离出的相同酶仅会有一些微小的不同。具有类似序列的蛋白质链是同源的。虽然序列存在细微差别，但这些蛋白质链均可以以相同的方式折叠形成活性



**16.1**

酶。R 基的顺序决定链的折叠方式,同时 R 基也提供化学官能团而使蛋白质表现出它的功能。如何从一级结构预测多肽折叠方式(通常由 X 射线衍射或 NMR 确定)的问题目前还没得到解决。有两种类型的二级结构是比较常见的,棒状的 $\alpha$ 螺旋结构和平面的 $\beta$ 折叠结构。两种折叠形式均是由一条肽链的 N—H 和另一条肽链的 CO 之间的多重氢键作用模式决定的。三级结构是指在氢键和氨基酸残基中 R 基团之间的其他相互作用下形成的更为精细的结构。最后,四级结构是指亚单元结合在一起的堆积方式。通常用希腊字母来命名这种亚单元结构,例如,$(\alpha\beta)_6$ 结构是一种由 $\alpha$ 和 $\beta$ 两种不同链形成的异质二聚体,然后由六个二聚体再进一步结合而形成蛋白质六聚体。

**表 16.1　一些常见的氨基酸**

| 名称 | 简称 | R | 备注 |
|---|---|---|---|
| Glycine | Gly | H | Nonpolar R Group |
| Alanine | Ala | Me | Nonpolar R Group |
| Valine | Val | *i*-Pr | Nonpolar R Group |
| Leucine | Leu | *i*-$PrCH_2$ | Nonpolar R Group |
| Phenylalanine | Phe | $PhCH_2$ | Nonpolar R Group |
| Glutamic acid | Glu | $^-O_2CCH_2CH_2$ | Anionic R group[a] |
| Aspartic | Asp | $^-O_2CCH_2$ | Anionic R group[a] |
| Lysine | Lys | $^+H_3N(CH_2)_4$ | Cationic R group[a] |
| Arginine | Arg | $^+H_2N{=}C(NH_2)NH(CH_2)_3$ | Cationic R group[a] |
| Tyrosine | Tyr | $HO(C_6H_4)CH_2$ | Polar but not ionized |
| Serine | Ser | $HOCH_2$ | Polar but not ionized |
| Threonine | Thr | MeCH(OH) | Polar but not ionized |
| Asparagine | Asp | $H_2NOCCH_2$ | Polar but not ionized |
| Methionine | Met | $MeSCH_2CH_2$ | Soft nucleophile |
| Cysteine | Cye | $HSCH_2$ | —[b] |
| Histidine | His | $C_3N_2H_4CH_2$ | —[c] |

*a*. 在 pH=7 时主要以质子化形式存在。

*b*. 和金属离子键合以及与多肽链通过—$CH_2S$—$SCH_2$—相连。

*c*. 杂环氨碱基起亲核试剂作用或与金属离子结合。

一些非极性的 R 基位于蛋白质结构的内部，而亲水的 R 基则位于蛋白质表面。有些 R 基有足够的酸性或碱性，在生理 pH（一般接近 7）条件下能发生质子化反应或去质子化反应，这样蛋白质的表面就带有正电荷或负电荷。当蛋白质含有组氨酸时，组氨酸通常可作为亲核试剂进攻底物或与附近的金属离子配位结合。类似地，半胱氨酸可以通过双硫键（RS—SR）将两条肽链结合在一起或者以巯基金属配合物（$RS—ML_n$）的形式与金属离子结合。能使蛋白质具有酶活性的任何非多肽成分（比如金属离子或者有机小分子）称为辅助因子。有时可能存在两种或多种紧密相关的蛋白质构象，具体采取哪一种构象取决于蛋白质是否结合了底物或必需的辅助因子。蛋白质的这种“构象转变”可以控制酶活性的“开”与“关”或者改变其自身的性质。当蛋白质受热、加尿素（破坏氢键网络）、加盐或改变其稳定存在的 pH 范围时均可以发生变性。这种变性导致蛋白质活性消失。变性的蛋白质有时在适宜的温度、离子强度和 pH 下可以恢复原来的折叠。

### 16.1.2　金属酶

一半以上的酶都含金属离子，这些酶被称为金属酶。在大多数情况下，金属是酶产生活性必不可少的成分之一，而且往往位于活性中心，即底物发生生物化学反应的结合位点。大部分生物的生长需要“痕量元素”。有些痕量元素就是生物体内结合在酶中的金属离子。下面是在植物或动物中发现的必需无机元素：Mg，V，Cr，Mn，Fe，Co，Ni，Cu，Zn，Mo，B，Si，Se，F，Br（?）和 I。新的必需元素将不时添加到该表中，例如，钛[5]将是最有可能加入该表的候选元素。此外，生物对 Na，K，Ca，P，S，Cl 元素的需要量较大，不再是痕量水平。金属离子在核酸化学中也扮演着重要角色。关于这些元素的生物化学称为生物无机化学[2]。

### 16.1.3　模拟

除纯粹的生物化学研究外，生物无机化学也包括阐明生物系统中化学原理的研究。这两个领域包括结构和功能的模拟。在结构模拟方面，其目标是制备一些能进行结构与光谱学表征的小分子比如金属配合物，以便和生物系统中物理测量所得的结果相比较。这可以帮助我们确定酶中金属辅助因子的结构、氧化态和自旋态。小分子配合物往往能够再现目标物的许多重要物理特性。功能模拟研究相对较少，其目标是用小分子化合物来再现目标物的一些化学性质，据此来了解是什么结构点促进了反应的发生。典型的化学性质包括中心金属的氧化还原电位和催化活性。目前，能够再现目标系统催化活性的金属与配体正确搭配的功能模拟体系还很少见。许多所谓的模型使用了不正确的金属或配体，其提供的相关的信息更少。

### 16.1.4　分子识别

生物化学的一个关键法则是能识别生物化学结构中的某个分子或结构片段。无论专一性酶与底物、激素与受体蛋白还是药物与受体之间都表现出很强的结合作用。这是由主客体分子之间形状与表面电荷的互补或可能形成氢键所致。正是这种化学识别解释了生物体奇特的专一性。例如，酶只结合一对对映体中的一个，只有人类才有合适的抗体（专一性结合蛋白）来识别外源蛋白，而猴子没有。这些现象的发生很大程度源自蛋白质的三维刚性结构及其丰富多样的化学官能团。

如果一种蛋白质能选择性地识别并结合反应的过渡态，反应就会被催化加速。这是由于越容易达到过渡态，反应就进行得越快。这种情况发生在酶对过渡态的稳定作用比底物大的条件下（注意图 16.1 中的 TS 通过此方式来稳定，而不是 M•S或 M•P）。能催化酯类底物 RCOOMe 水解的酶应该能识别水进攻酯形成的过渡态 **16.2**，这种酶也可以结合该过渡态的类似物。例如，它与磷酸酯 **16.3** 的结合比酯类底物 RCOOMe 更紧密，从而抑制了酶的活性（毒化催化剂）。药物往往选择性抑制特定的靶标酶。

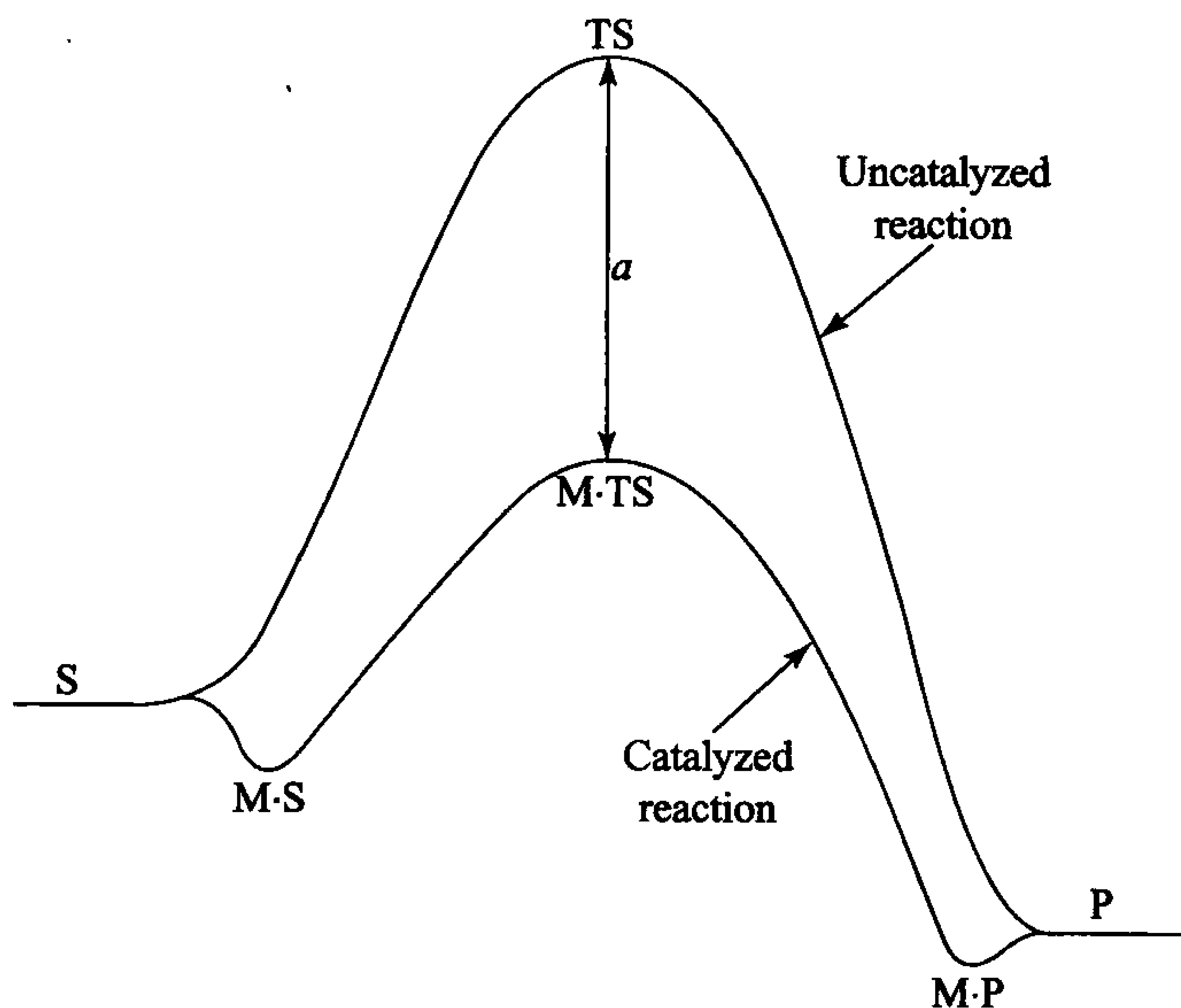
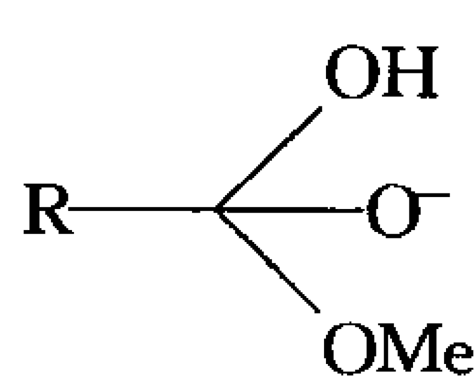
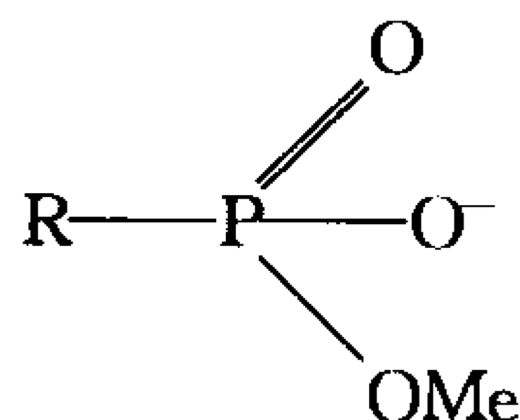



图 16.1　酶降低了反应的活化能，酶与反应过渡态形成的键合作用，通常较之与原料或产物形成的键合作用稳定，因而能降低反应的活化能




**16.2**




**16.3**

### 16.1.5 辅酶

就像一系列化学反应需要一个特定的试剂，有时候某系列酶也需要一个特定的辅酶。第一个将要研究的有机金属体系是辅酶 $B_{12}$，是一个带有金属 Co 的小分子。有多种酶需要辅酶 $B_{12}$才具有活性，这类酶也被人们称为“$B_{12}$依赖”酶。只有结合了辅酶，酶才具有功能。其他任何尝试将一个 Co 置于一个酶中的策略都将使这一稀有生物元素的利用效率降低。

### 16.1.6 蛋白质结构

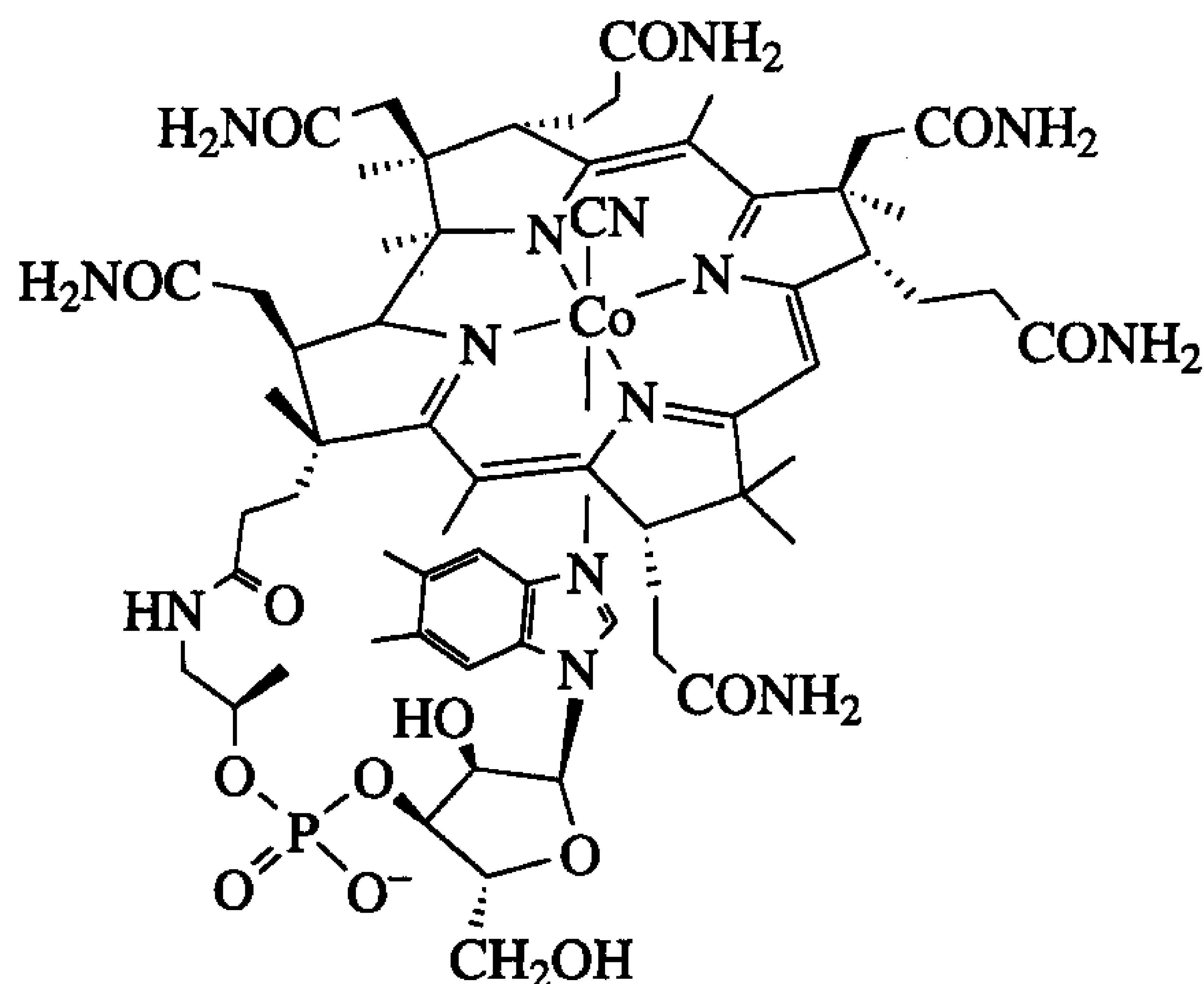
蛋白质的结构一般用晶体学方法研究[6]，目前没有其他方法可用于这种大分子的直接研究。晶体结构数据不能揭示蛋白质中金属元素的氧化态，因此我们通常需要比较蛋白质与模型配合物的紫外可见光谱或者 EPR 光谱[6]。如果天然酶的金属，比如 $Zn^{2+}$，不能给出电子光谱或者 EPR 信号，那么有时可以通过替换成一个不是天然的金属如 $Co^{2+}$来获得更多的信息。

虽然许多有趣的金属蛋白到现在还没有晶体结构数据，但是即使在没有合适晶体的情况下也可使用 X 射线衍射光谱进行研究。例如，金属的外延 X 射线衍射吸收光谱的精细结构(EXAFS)能够显示它的配位原子数目、配位原子和金属之间的距离以及与金属结合的原子是第二周期的(N，O)还是第三周期的(S)[6]。X 射线光子与金属的光电子有排斥作用，如果光子能量达到电子从某一壳层(如 $2s$)电离所需的最小能量时，一个吸收端就会出现在 X 射线吸收光谱相应的能级位置上。当 X 射线光子的能量稍高于与金属相关的吸收端能量时，光电子就带少量剩余的能量离开金属原子。光电子的波长将取决于 X 射线光子多余能量的高低。金属周围配体电子的反向散射也与吸收波长有关，并能影响 X 射线的吸收概率。大体来说，配位原子可以反向散射光电子波，对其产生正或负的干扰从而提高或降低电子离开金属原子的概率，导致 X 射线光子吸收的增强或减弱。EXAFS 数据并非完全是直接取得的，很大程度上是借助于模型化合物测得的。一般地，M—L 之间的距离可以精确到±0.002Å，但是对配体数目的测定结果就没有那么精确(误差±1)。X 射线端吸收的能量与金属的电荷有关。可惜这与表观氧化态没有直接关联，具体原因在 2.4 节已经讨论。

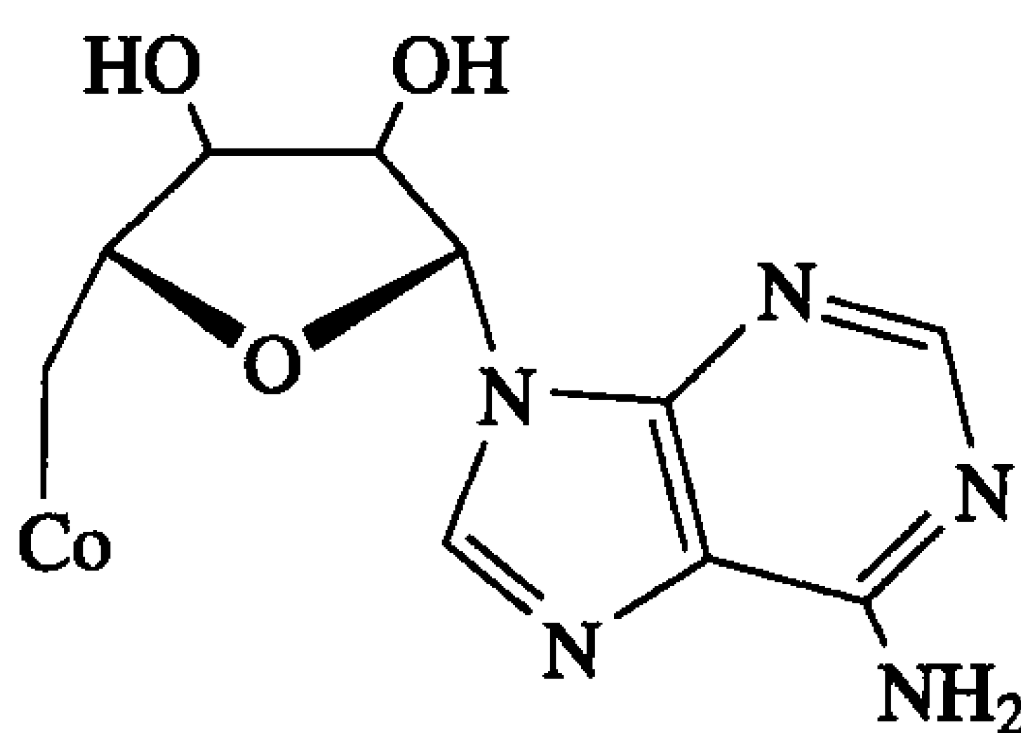
另外一种有效的物理方法是共振拉曼光谱[6]。我们发现，如果拉曼实验的激发波长与金属离子的电子光谱特征吸收接近时，金属离子附近化学键的拉曼散射会得到极大的增强。这种在活性位点附近的选择性对于生物无机化学研究是非常有用的，因为蛋白质活性中心的吸收将会被其他部位的大量吸收所掩盖。对于铁蛋白，穆斯保尔测量法能够帮助确定氧化态以及分辨 4-配位、5-配位和 6-配位的金属络合物[6]。

## 16.2 辅　酶　$B_{12}$[7]

辅酶 $B_{12}$的故事起源于20世纪初人们发现生的牛肝可用来治疗致命的恶性贫血病。1948年，牛肝萃取物的有效成分首次被分离出来并且得到了其晶体。1965年，Dorothy Hodgkin[8]确定它的晶体结构为**16.4**。结构显示它是一个八面体Co配合物，赤道平面是个15元4-氮的环状 $L_3X$ 大环配体，即咕啉。咕啉侧链有一个可以作为轴向配体的苯并咪唑。八面体的第6个配位点可以结合不同的配体。在分离纯化过程中通常用氰基对第6个配位点进行配位，因此，通常分离的最终产物是氰钴胺，即Hodgkin所研究的辅酶 $B_{12}$物种。自然界中的辅酶 $B_{12}$也可以存在其他配体如水（水钴胺或者 $B_{12a}$）、甲基（甲钴胺）或者腺苷基**16.5**（辅酶 $VB_{12}$）。除 $B_{12a}$外，其他物种都含有Co—C键，这是在生物体中发现的第一个M—C键。




**16.4**



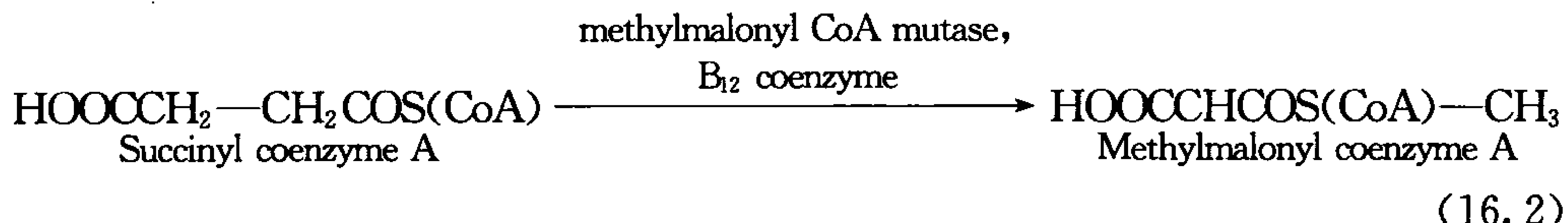

**16.5**

与辅酶 $B_{12}$有关的酶催化反应主要有三种。第一种是在邻近碳原子上两个取代基—X和—H的互相置换，称为异构酶反应。一般过程见式16.1，一些特定的

例子见式 16.2～16.4。注意，CoA 与钴没有任何关系，它只是辅酶 A 的生物化学符号，是通过形成硫代酯来活化羧酸的硫醇类化合物。

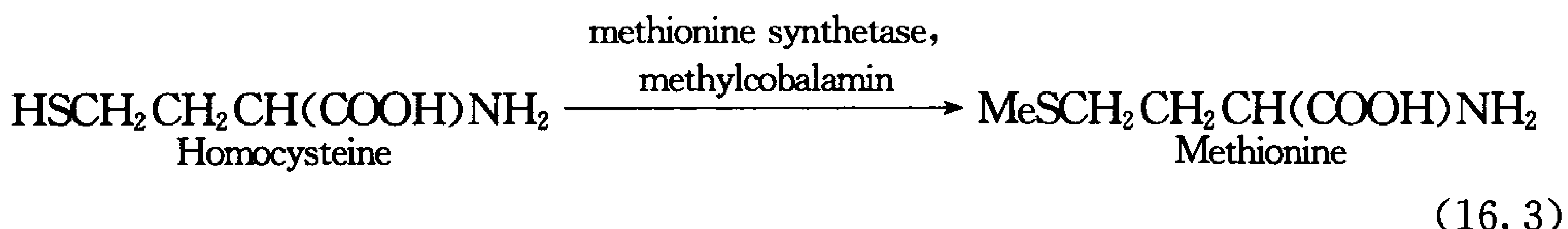


$$R'CHX—CH_2R \xrightarrow{\text{enzyme}, B_{12}\ \text{coenzyme}} R'CH_2—CHXR \quad (16.1)$$



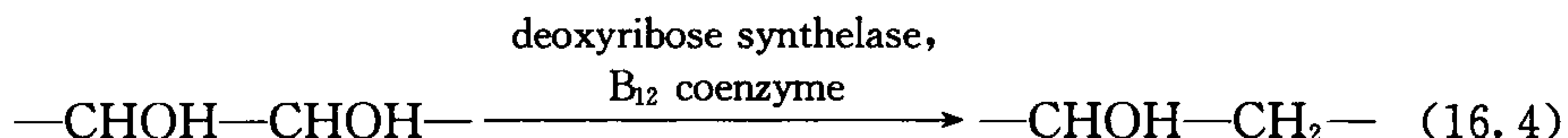
$$\underset{\text{Succinyl coenzyme A}}{HOOCCH_2—CH_2COS(CoA)} \xrightarrow[B_{12}\ \text{coenzyme}]{\text{methylmalonyl CoA mutase,}} \underset{\text{Methylmalonyl coenzyme A}}{HOOCCHCOS(CoA)—CH_3} \quad (16.2)$$

第二种类型主要是甲钴胺对底物的甲基化，如使高半胱氨酸转化成甲硫氨酸。



$$\underset{\text{Homocysteine}}{HSCH_2CH_2CH(COOH)NH_2} \xrightarrow[\text{methylcobalamin}]{\text{methionine synthetase,}} \underset{\text{Methionine}}{MeSCH_2CH_2CH(COOH)NH_2} \quad (16.3)$$

第三种类型，$B_{12}$也参与了将合成 RNA 的核糖核酸中的核糖转化成合成 DNA 的脱氧核糖核酸中的脱氧核糖的过程，其过程如式 16.4 所示。



$$—CHOH—CHOH— \xrightarrow[B_{12}\ \text{coenzyme}]{\text{deoxyribose synthelase,}} —CHOH—CH_2— \quad (16.4)$$

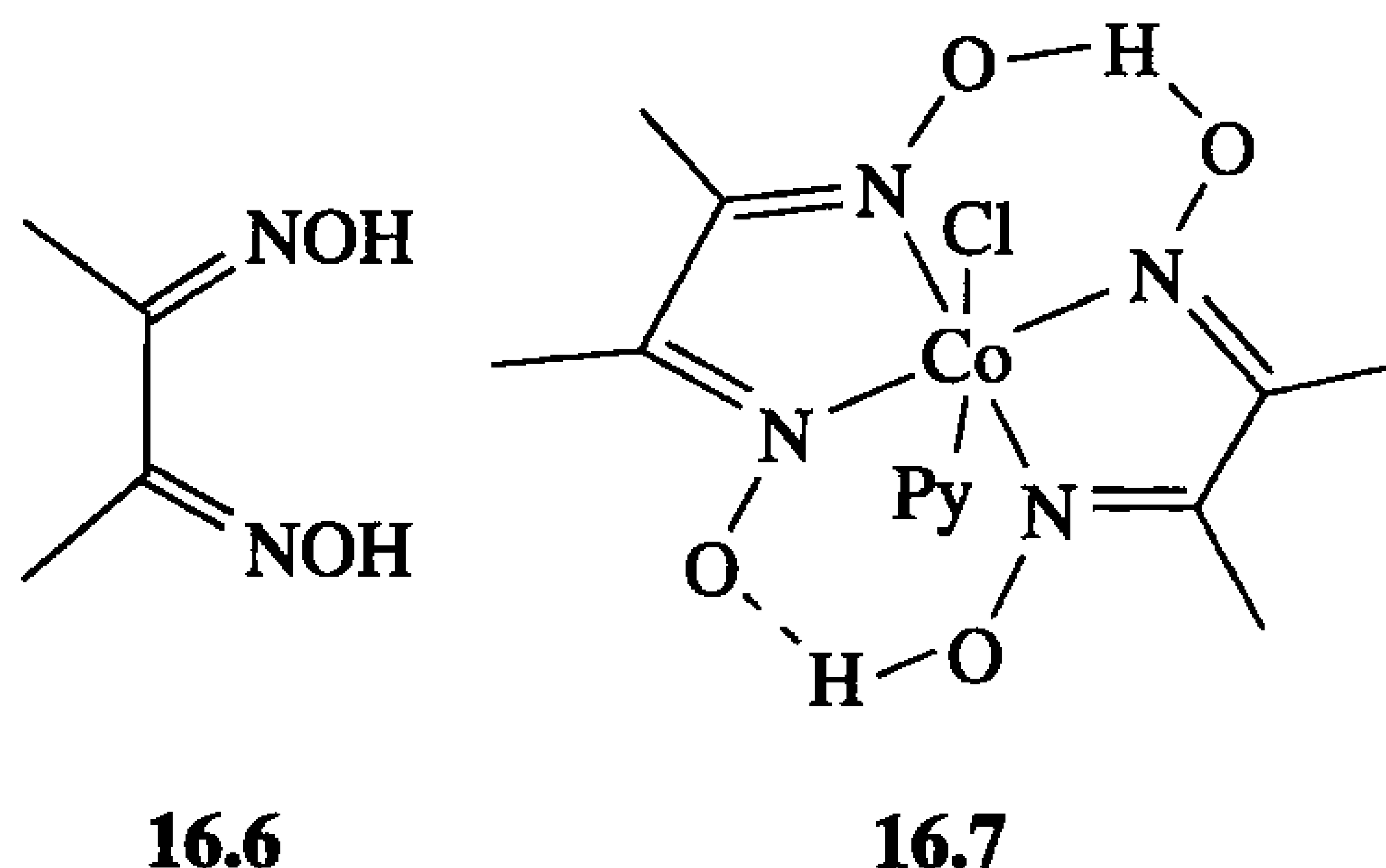
生物体对辅酶 $B_{12}$的需求量很少，例如人体的平均含量为 2～5 mg。人体缺乏辅酶 $B_{12}$的第一个征兆是不能生成血红细胞，因此会患有恶性贫血，它不能用治疗普通缺铁性贫血的方法治疗。

$B_{12a}$很容易被还原，首先还原成 $B_{12r}$，然后还原成 $B_{12s}$（r 表示还原，s 表示超还原）。通过与模型化合物的对比，物理研究表明 $B_{12r}$含有 Co(II)，$B_{12s}$含有 Co(I)，其中心金属以配位数为 4 或者 5 的形式存在。$B_{12s}$是目前已知的最强的亲核试剂之一，能和 MeI 进行快速反应，也能与自然的 $Me^+$ 给体 $N^5$-甲基四氢呋喃快速反应得到甲钴胺。

### 16.2.1　模拟研究

到底辅酶 $B_{12}$所具有的这些性质只是自然界中独特的化学性质还是 Co 在5-氮配体环境中的普遍性质？在 20 世纪 60 年代刚开始进行模拟研究时，人们普遍认为烷基过渡金属化合物只能在与强配位的配体（比如 CO 或 $PPh_3$）结合时才能稳定存在。通过对模拟体系的研究，人们对此问题已有了更深入的了解。早期研究显示，简单配体丁二酮肟(dmH)**16.6** 可以给出一系列 Co(III)配合物（钴肟）**16.7**，这些配合物与自然系统中的辅酶 $B_{12}$有很多的共性。其中，两个丁二酮肟配体模拟咕啉，吡啶配体模拟结合在轴向位置的碱，而第 6 位取代基可以是烷基或者水。当赤道平面结合的配体有部分（不能太多）离域时，烷基金属钴可以稳定存在。在其他金属酶中常见的完全饱和的配体或具有广泛离域电子的卟啉均不容易使钴烷基

化。第二个有趣之处是长链烷烃，比如-Et 或腺苷基，不容易发生 $\beta$ 消除。现在我们知道这是因为在这个 18 电子体系中，赤道平面的配体阻止了与烷基成顺式的空位点的形成。按协同作用机理(6.5 节)，这个位点对 $\beta$ 消除反应的发生是必需的。




**16.6**　　**16.7**

当发现钴肟可以还原成 Co(II)和 Co(I)氧化态时，$B_{12r}$和 $B_{12s}$态的性质就变得更清楚了。Co(I)式的$[Co(dmg)_2py]^-$具有超强的亲核性，MeI 快速反应生成$[MeCo(dmg)_2py]$(式 16.5)。



$$[Co(dmg)_2py]^- + MeI \longrightarrow [MeCo(dmg)_2py] + I^- \qquad (16.5)$$

### 16.2.2　均裂机理

辅酶 $B_{12}$参与的异构酶反应机理被认为是从 Co(III)—C 键的可逆均裂开始的，均裂生成 Co(II)“自由基”$B_{12r}$和腺苷自由基 $RCH_2\cdot$。该含碳自由基可以从底物 QH 上攫取一个氢原子形成 $RCH_3$和底物自由基 Q·。底物自由基经历 X 基团的 1,2-迁移(式 16.8)生成产物自由基。然后从 $RCH_3$转移一个 H 原子到产物自由基上得到最终产物：



$$L_nCo—CH_2R \longrightarrow L_nCo\cdot + \cdot CH_2R \qquad (16.6)$$



$$R'HCX—CH_2R + \cdot CH_2R \longrightarrow R'HCX—\cdot CHR + CH_3R \qquad (16.7)$$

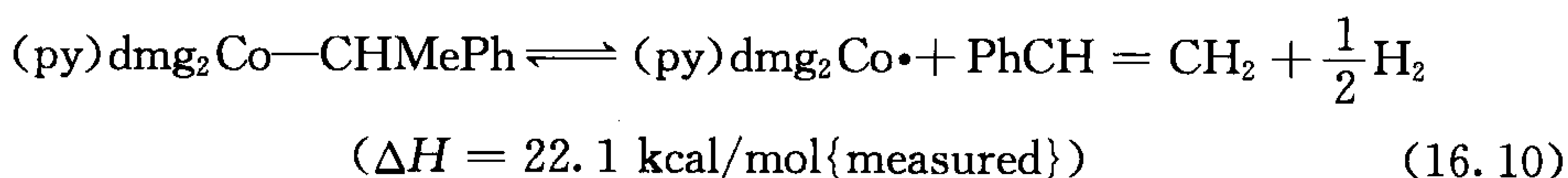


$$R'HCX—\cdot CHR \longrightarrow R'HC\cdot —CXHR \qquad (16.8)$$

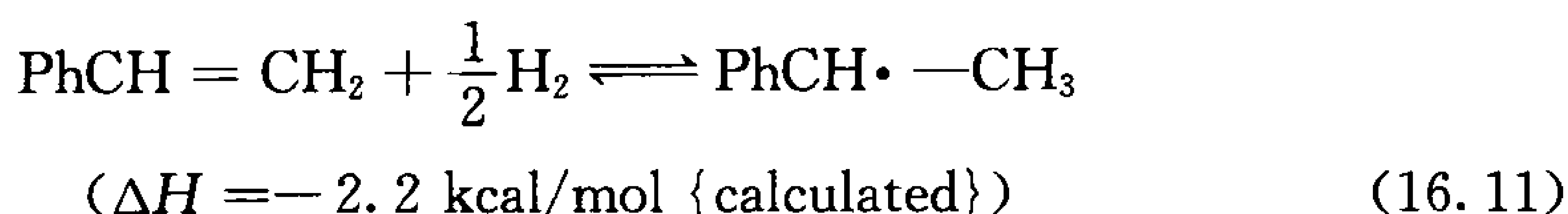


$$R'HC\cdot —CXHR + CH_3R \longrightarrow R'CH_2—CXHR + \cdot CH_2R \qquad (16.9)$$

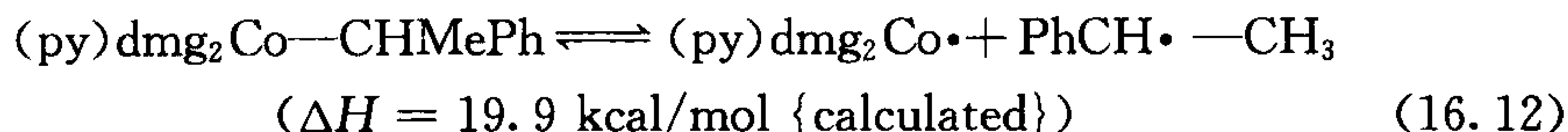
这个机理表明，辅酶 $B_{12}$中 Co—C 键不是特别强，因为式 16.6 要求均裂必须以足够快的速率在温和条件下自发地进行，这才能解释 $B_{12}$酶反应的快转化速率($\sim 10^2\ s^{-1}$)。Halpern 等[9]用两种方法估算了 $B_{12}$中 Co—C 键的强度。第一种是根据 $\Delta H$ 和 $\Delta S$ 的值测定式 16.10 所示反应的平衡常数；已知 $PhCH=CH_2$和 $PhCH\cdot—CH_3$的生成热，可以推算出式 16.6 中的 $\Delta H$ 和 $\Delta S$ 值。



$$(py)dmg_2Co—CHMePh \rightleftharpoons (py)dmg_2Co\cdot + PhCH=CH_2 + \frac{1}{2}H_2$$
$$(\Delta H = 22.1\ \text{kcal/mol\{measured\}}) \qquad (16.10)$$



$$\text{PhCH}=\text{CH}_2+\frac{1}{2}\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{PhCH}\cdot-\text{CH}_3$$
$$(\Delta H=-2.2\ \text{kcal/mol}\ \{\text{calculated}\}) \quad (16.11)$$

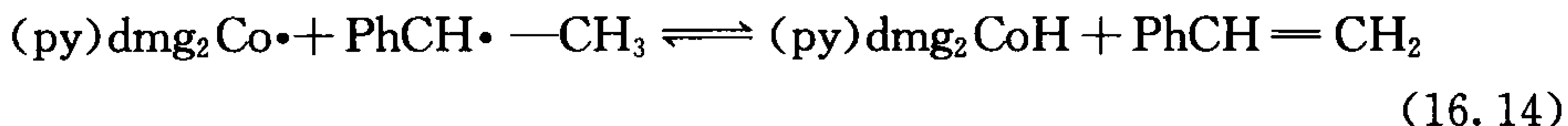


$$(\text{py})\text{dmg}_2\text{Co}-\text{CHMePh} \rightleftharpoons (\text{py})\text{dmg}_2\text{Co}\cdot+\text{PhCH}\cdot-\text{CH}_3$$
$$(\Delta H=19.9\ \text{kcal/mol}\ \{\text{calculated}\}) \quad (16.12)$$

注意，式 16.10 看起来像是金属没有空位点而不能发生 $\beta$ 消除反应，实际上，反应可能是先通过 Co—C 键的均裂，然后 Co(II)(式 16.13～16.15)从碳自由基夺取一个 H 原子，这根本就不是一个协同作用机理。



$$(\text{py})\text{dmg}_2\text{Co}-\text{CHMePh} \rightleftharpoons (\text{py})\text{dmg}_2\text{Co}\cdot+\text{PhCH}\cdot-\text{CH}_3 \quad (16.13)$$



$$(\text{py})\text{dmg}_2\text{Co}\cdot+\text{PhCH}\cdot-\text{CH}_3 \rightleftharpoons (\text{py})\text{dmg}_2\text{CoH}+\text{PhCH}=\text{CH}_2 \quad (16.14)$$



$$2(\text{py})\text{dmg}_2\text{CoH} \rightleftharpoons 2(\text{py})\text{dmg}_2\text{Co}\cdot+\text{H}_2 \quad (16.15)$$

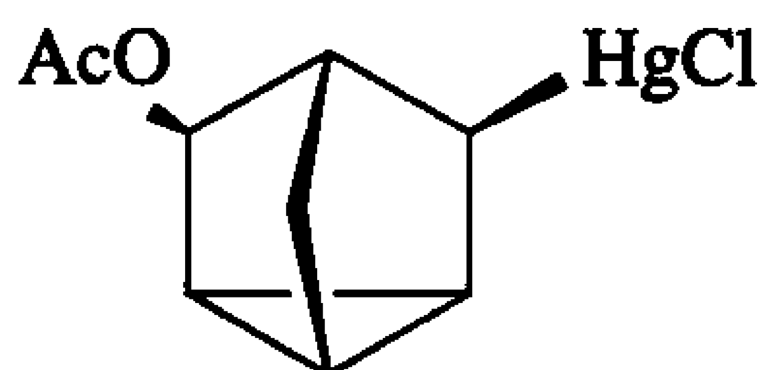
Halpern 所采用的第二种测定 Co—C 键强度的方法是用另外一个 Co(II)配合物作为捕获剂去捕获中间体 R·。这个过程的 $\Delta H^{\ominus}$ 就是 Co—C 键的强度。采用上述方法得到 Co—C 键的强度大约为 20 kcal/mol，动力学方法测得的结果是 22 kcal/mol。这额外的 2 kcal/mol 可能是均裂的活化能。应用这种方法计算出辅酶 $B_{12}$ 中 Co—$CH_2R$ 键的强度为 28.6 kcal/mol。这个能量明显太高，不能解释 $B_{12}$ 相关酶的转化速率。因为如果键能有这么高的话，酶催化反应的转化速率要比 $10^{-2}$ $s^{-1}$ 慢得多。然而从另一个角度看，这个 Co—C 键强度又是合理的，因为辅酶 $B_{12}$ 必须是可控的，它只有在需要的时候才释放自由基。同样，当辅酶与 $B_{12}$ 依赖酶结合时，其中部分结合能会使 Co 周围的配位场变形，导致 Co—C 键的强度减弱。当底物也结合上来后将进一步激活辅酶，此时 Co—C 就能够以适当的速率发生均裂。

使用标准的方法($Bu_3SnH$ 和相应的卤化烃作用)，在没有金属存在下，Halpern[9] 通过单独制备假设的底物衍生的自由基对重排过程进行了研究。他发现甲基丙二酰变位酶反应的重排速率是 2.5 $s^{-1}$，只比酶的转化速率 $10^{-2}$ $s^{-1}$ 稍慢。微细的差别足以说明自然系统中的自由基是与酶结合在一起，并不是自由的，这样就能使其保持有利于重排的最佳构象。尽管所有这些并不能证明在重排过程中底物自由基没有与 Co 结合，但至少我们可以说没有这种结合的过程也是可能的。对于其他关于重排反应的假说也是如此，值得注意的是，自由基与 Co(II)之间的氧化还原反应将生成假定存在的碳正离子或碳负离子，两者都可能发生重排。在一类核苷酸还原酶[10]合成 DNA 的机理中，$B_{12}$ 产生了一个硫自由基。

### 16.2.3　生物烷基化和生物脱烷基化[11]

甲钴胺在生物甲基化中起着很重要的作用，在基因调控甚至癌症治疗过程中

也是如此。在有些情况下，我们发现大海中的Hg(II)可以通过某些细菌进行甲基化生成 $MeHg^+$。这种水溶性的有机金属物种能够被贝类吸收，然后再毒害人类[12]。自然界海水中只存在少量的汞，但污染会导致其浓度急剧增加。日本的水俣湾就发生了这种臭名昭著的汞中毒事件。由于工业活动，那里的海水汞含量异常高。一种细菌中含有一对酶，它们分别是有机汞裂解酶和汞离子还原酶，它们可以通过式16.16和式16.17的过程使有机汞失去毒性。裂解酶可以使R—Hg键断裂，还原酶使Hg(II)离子还原为金属汞，金属汞再通过蒸发而被排出到有机体外。Walsh和O'Halloran研究了相关的机理。裂解酶在还原氯化(*Z*)-2-丁基汞的过程中可观察到其立体构型保持不变，使用自由基探针如**16.8**也未观测到自由基重排产物降冰片二烯，因此，人们认为反应是按 $S_E2$ 机理进行的，蛋白质中半胱氨酸的SH基使R—Hg断裂(式16.18，enz为裂解酶)。$Hg^{2+}$还原为Hg(0)的过程被认为是通过起初形成的二硫醇盐失去连二硫醚而被还原的(式16.19，enz'为还原酶)。



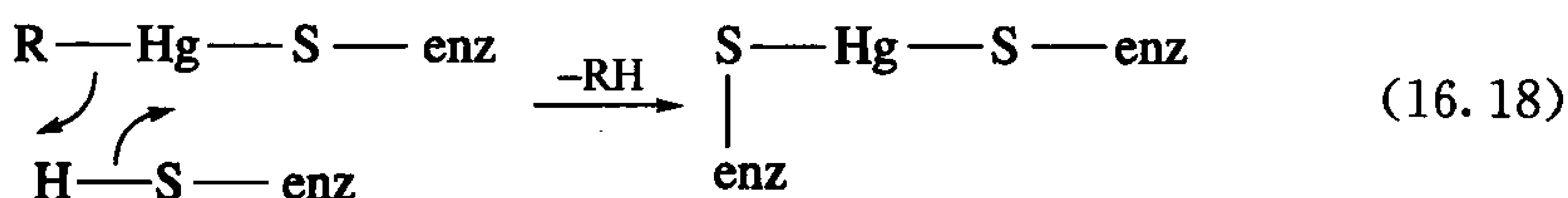

**16.8**

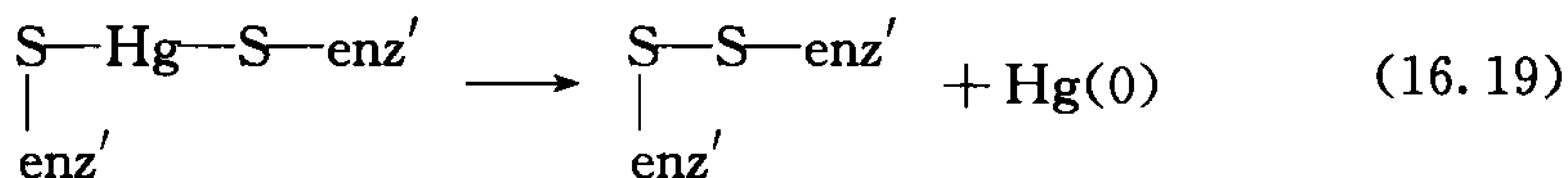


$$R—Hg—Cl \xrightarrow{\text{organomercury lyase}} RH + Hg^{2+} + Ce^- \quad (16.16)$$



$$Hg^{2+} \xrightarrow{Hg^{2+}\text{ reductase}} Hg(0) \quad (16.17)$$




在没有Hg(II)时，Hg解毒酶的转录和合成就会被一种叫做merR的调节蛋白抑制。merR结合在*mer*操纵子的特定位置，该操纵子是一个抗汞的DNA编码片段。当存在Hg(II)时，蛋白质merR的三个半胱氨酸残基会和Hg(II)结合。这就会使merR蛋白和与之结合的DNA的构象发生改变，启动裂解酶和还原酶转录。这样，这些蛋白质就只会在需要的时候生成。

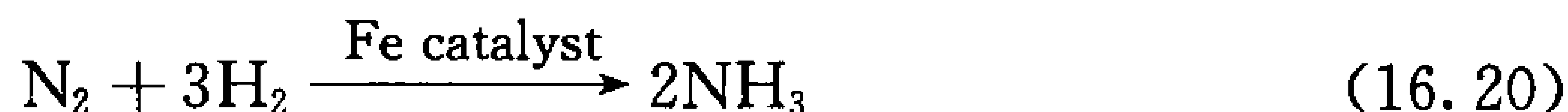
在19世纪早期，有种绿色的墙纸以亚砷酸铜盐(Scheele's green，席勒绿)作为染料。在潮湿的环境中，霉菌如Scopulariopsis *bevicaulis* 可以通过辅酶 $B_{12}$ 相关的途径使砷转化成剧毒的 $AsMe_3$，在该问题被意识到之前就有很多人被毒死

了。人们曾怀疑 1821 年被监禁在英国圣赫勒拿岛的拿破仑的突然中毒死亡就是这个原因，很多人指责英国人是在蓄意毒杀他[13]。

- 辅酶 $B_{12}$是生物体中最完美的有机金属辅助因子，它为生物体提供了含碳自由基的来源和甲基化试剂。

## 16.3 固　　氮[14]

从事农业生产的人们从古代开始就注意到了某种植物的存在可以促进农作物生长的现象。早期人们对这种现象的一个生动的解释是植物中存在一位肥沃女神。实际上，真相仅比这种说法稍微少一点诧异：植物的根被各种特定的土壤细菌所感染，并为这些细菌提供了新家和必需的能量，它们通过金属酶-固氮酶“固定”大气中的 $N_2$生成 $NH_3$，产生的氨不仅作为肥料提供给宿主植物，同时也会扩散到周围环境中刺激庄稼的生长。在化肥出现之前，几乎所有的人类营养中的氮都来自于生物固氮。而现在大多数氮通过哈伯过程(式 16.20)固定 $N_2$获得。



$$N_2 + 3H_2 \xrightarrow{\text{Fe catalyst}} 2NH_3 \quad (16.20)$$

早在 1930 年，人们就认识到钼通常是生物固氮中必不可少的，同时也要有铁和镁。最近发现有的固氮酶并不含有 Mo，而是含有 V 和 Fe 或者仅含有铁。研究得最多的是 MoFe $N_2$酶，以下除特别说明外均指这一体系。氨是固氮酶释放的第一个还原产物，没有迹象表明有其他的物种(如肼)生成。固氮酶像许多有机金属化合物一样对空气很敏感。CO 和 NO 是很强的抑制剂，这是由于 CO 或 NO 可以配位在 $N_2$结合的位置，这个位置是一个低价的 Fe—Mo 簇。除 $N_2$外，固氮酶可以同样有效地还原一些其他底物，比如 $C_2H_2$(只还原成 $C_2H_4$)，MeNC(生成 MeH 和 $MeNH_2$)和 $N^{3-}$。乙炔的还原反应被用作分析固氮酶的标准方法。因为 VFe 固氮酶能把 $C_2H_2$还原成 $C_2H_6$，经典分析方法不能检测该反应。

Mo 固氮酶由两部分组成：①含有铁和硫(每个蛋白质上分别含有 4 个这种原子)的铁蛋白(分子质量为 57 000 Da)；②含有 Mo 和 Fe(1 个 Mo 原子，32 个 Fe 原子)两种金属的 MoFe 蛋白质(220 000 Da，$\alpha_2\beta_2$亚单元)。它们都含有 $S^{2-}$离子(大约每个铁有一个)作为金属的桥联配体。蛋白质含有的特定的 Fe—S 簇叫作“P 簇合物”。与其他没有 Fe—S 簇的蛋白质类似，P 簇合物可以显示 EPR 共振信号。可以从固氮酶中分离出一个可溶的不含蛋白质的钼铁簇合物。已知这个 Fe—Mo 辅因子或 FeMo-co 大约有 1 个 Mo、7～8 个 Fe、4～6 个 $S^{2-}$和一个高柠檬酸离子。多年来关于 P 簇合物 FeMo-co 的结构一直没有统一的看法。纯的 FeMo-co 可以结晶，它可以恢复因缺少 FeMo-co 而失活的突变性固氮酶样品的 $N_2$还原活性。

另外,事实证明没有 FeMo-co 的晶体结构与合成的模型配合物也可以活化变异酶。

1992 年,Rees 等[15,16]得到了固氮酶全酶的晶体结构,这对于揭开笼罩在固氮酶上的神秘面纱起了很重要的作用。FeMo-co 被证明拥有如图 16.2 所示的结构。让人觉得意外的是,其中的 Mo 是六配位的,因此它不太可能是 $N_2$ 的结合位点。多年来的模拟研究均集中在该元素上。Mo 可能并不介入 $N_2$ 的结合说明了生物无机模拟化学的一个方法学上的风险,即生物系统的数据可能需要重新阐释,这将改变任何模拟研究的重要性或关联性。在早期的结构优化中,X 被当成空位点,说明辅助因子中的 6 个 Fe 原有很低的配位数(3),但是最新的工作放了一个轻原子(可能是 N)在分子簇的中心。

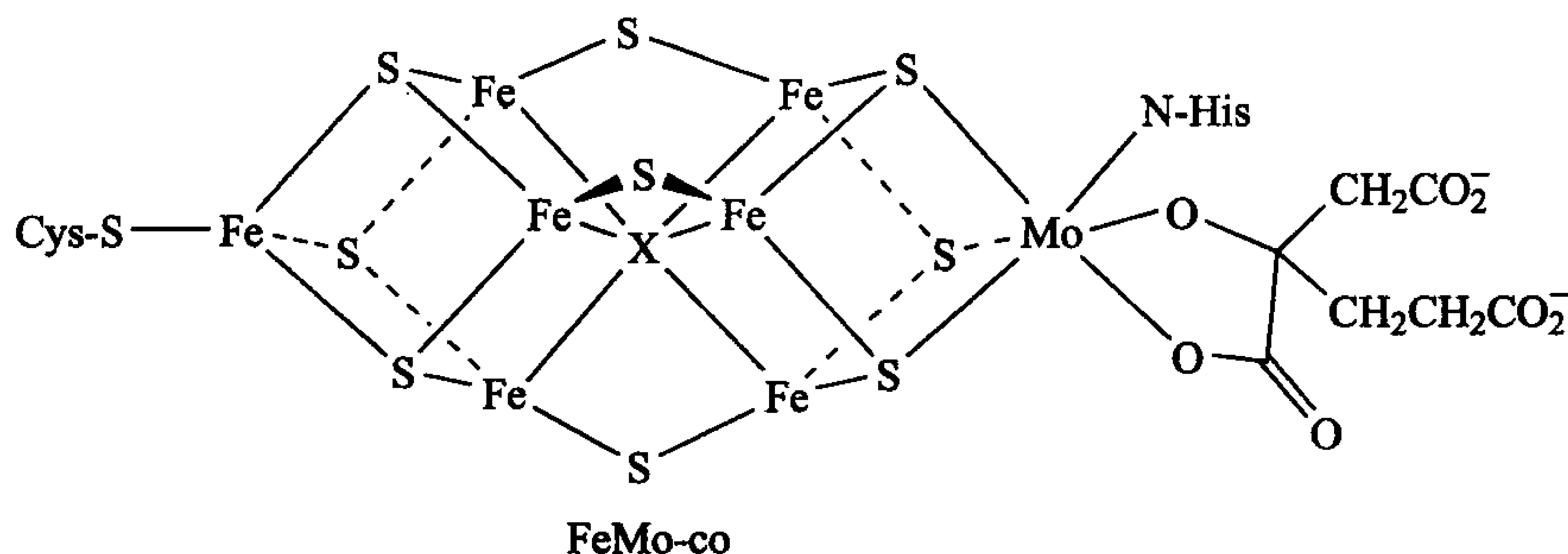
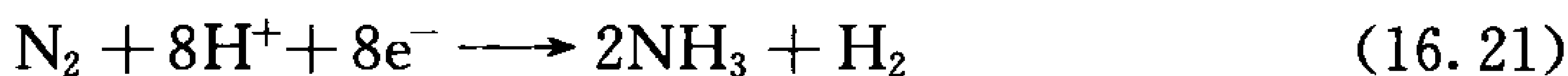



图 16.2　Rees 等[15]通过晶体学获得了棕色固氮菌钼铁-辅酶的结构,X 可能是 $N^{3-}$

当提供式 16.21 所需的电子源(如 $Na_2S_2O_4$)时,分离出的固氮酶能还原 $N_2$ 和其他底物。此外,虽然在生理条件下式 16.21 的总过程是放出能量的,但同样也消耗 5′-三磷酸腺苷(ATP)。因此 ATP 一定提供了额外的能量来加速反应。Mo—Fe 蛋白质结合 $N_2$,铁蛋白从外部还原剂获得电子并把电子传递给 MoFe 蛋白质。当没有 $N_2$ 时,固氮酶就起氢酶的作用把质子还原成 $H_2$,甚至有 $N_2$ 时也有 $H_2$ 生成。

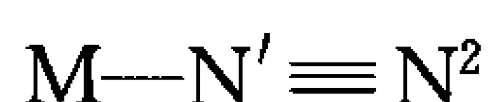


$$N_2 + 8H^+ + 8e^- \longrightarrow 2NH_3 + H_2 \qquad (16.21)$$

## 16.3.1　$N_2$ 和 $N_2$ 配合物

$N_2$ 的化学性质非常不活泼,很少有体系能够利用固氮酶在温和的条件下催化还原它。$N_2$ 能够与 Li 和 Mg 发生反应生成氮化物,但是在温和条件下 $N_2$ 的非生物反应只有 $N_2$ 配合物的形成反应。我们现在知道的 100 多个 $N_2$ 配合物,其中大多含有 Fe 或 Mo。在大多数情况下,$N_2$ 通过其一个 N 原子以端基方式与金属结合,如 **16.9**。$N_2$ 和 CO 是等电子体,因此两个配体间的比较是很有用的。CO 的 C 原子存在 $\sigma$ 孤对电子,可以与金属形成 $\sigma$ 键,而空的 $\pi^*$ 轨道可形成反馈键。$N_2$ 也

有 $\sigma$ 孤对电子，但是它的轨道能量比相应的 CO $\pi^*$ 轨道能量低。可能是 N 的电负性比 C 大，因此 N 是弱的 $\sigma$ 电子给体。$N_2$ 也有空的 $\pi^*$ 轨道，尽管它的能量较低，比 CO 的 $\pi^*$ 轨道更容易接近，但是它平均分布在 $N^1$ 和 $N^2$ 上，因此 M—N 的 $\pi^*$ 重叠反而比 M—CO 更少，因为后者的 $\pi^*$ 主要定域在碳原子上。结果导致 $N_2$ 的结合能力没有 CO 强。在两个 M—N 键的相互作用中，反馈键对分子的稳定更重要，只有能形成强 $\pi$ 键的金属才能结合 $N_2$。因为 $N_2$ 的两端一样，$N_2$ 分子相对来说更容易作为两个金属之间的桥联配体(**16.10**)。如果反馈作用大，$N_2$ 可以还原成肼配合物。它有 **16.11** 和 **16.12** 两种共振体，其实际结构要么更像 **16.11**，要么更像 **16.12**，侧方成键模式很少。







Terminal　　　　Bridging

**16.9**　　　　**16.10**





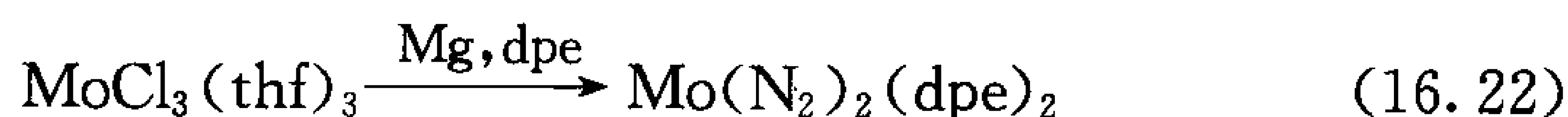


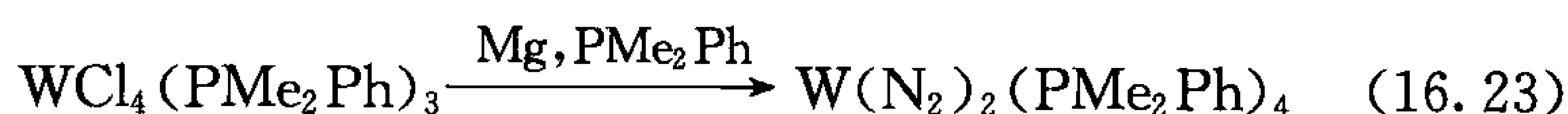
**16.11**　　　　**16.12**

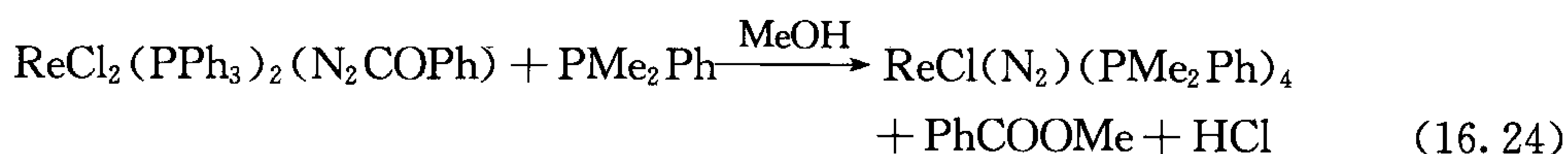
$[Ru(NH_3)_5(N_2)]^{2+}$ 是最早发现的氮气配合物，1965 年由 Allen 和同事[17]在尝试用 $RuCl_3$ 和肼合成 $[Ru(NH_3)_6]^{2+}$ 时分离得到。这种 $N_2$ 配合物中 N—N 间的距离(1.05～1.16 Å)与自由 $N_2$ 中 N—N 距离(1.1 Å)仅稍微不同。该单核配合物很重要的一个性质是在 1920～2150 $cm^{-1}$ 处有强的 N—N 键的伸缩振动红外吸收。自由 $N_2$ 在红外光谱中是没有信号的，但是与金属结合后会对分子产生强极化作用(见 2.6 节)，$N^1$ 带正电而 $N^2$ 带负电。这就导致了 N—N 伸缩振动的红外活性和 $N_2$ 分子的化学活化。

通常 $N_2$ 配合物的制备路线是在 $N_2$ 存在时还原膦取代的金属卤化物，降解一个含氮的配体进而被 $N_2$ 配体取代。

只有少数场合下能合成并提纯一系列含不同配体的 $N_2$ 配合物，或许前文中的 Mo、W 和 Re 体系在这方面的种类是最多样的。如式 16.25 所示，$N_2$ 通常可以取代 $\eta^2$-$H_2$。如果这是催化循环中的最后步骤，就可以解释为什么固氮酶每还原 1 mol $N_2$ 至少会有 1 mol$H_2$ 产生(式 16.21)。


$$MoCl_3(thf)_3 \xrightarrow{Mg,dpe} Mo(N_2)_2(dpe)_2 \qquad (16.22)$$

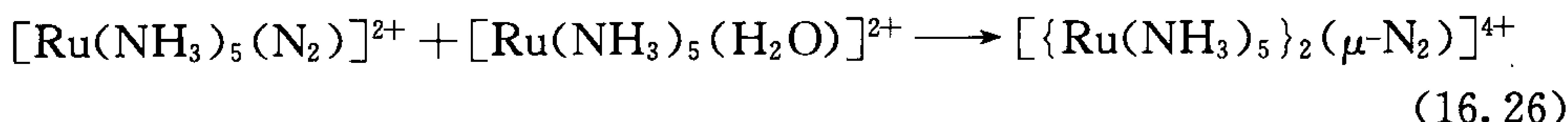

$$WCl_4(PMe_2Ph)_3 \xrightarrow{Mg,PMe_2Ph} W(N_2)_2(PMe_2Ph)_4 \qquad (16.23)$$


$$ReCl_2(PPh_3)_2(N_2COPh) + PMe_2Ph \xrightarrow{MeOH} ReCl(N_2)(PMe_2Ph)_4 + PhCOOMe + HCl \qquad (16.24)$$

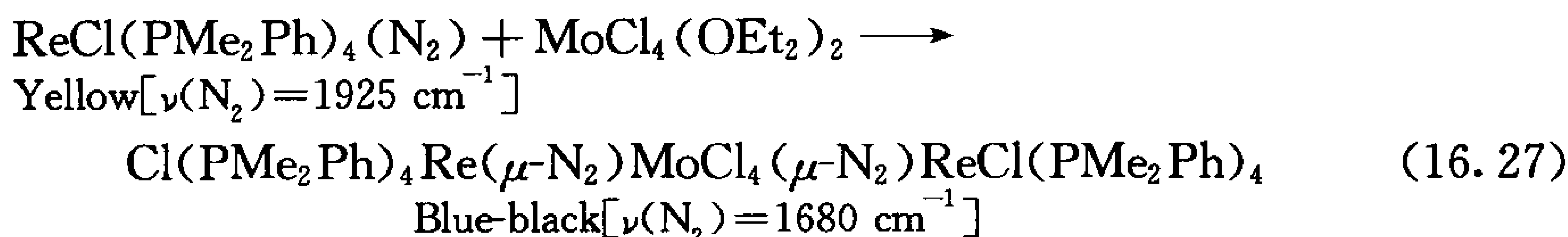

$$FeH_2(H_2)(PEtPh_2)_3 \xrightarrow{N_2} FeH_2(N_2)(PEtPh_2)_3 \qquad (16.25)$$

$N_2$ 作为两个金属之间的桥联基的一些例子见式 16.26 和式 16.27。钌的情况

看起来像 **16.11**，其 $\mu$-$N_2$ 的 N—N 键长与 $[Ru(NH_3)_5(N_2)]^{2+}$ 中末端 $N_2$ 差别很小。一些氮分子配合物的 $N^2$ 呈现显著的碱性，再次说明金属对 $N_2$ 的强极化作用。这样就可以在 $N^2$ 上与路易斯酸结合生成加合物，有些配合物的 N—N 伸缩振动频率很低，其结构似乎与 **16.12** 相近。



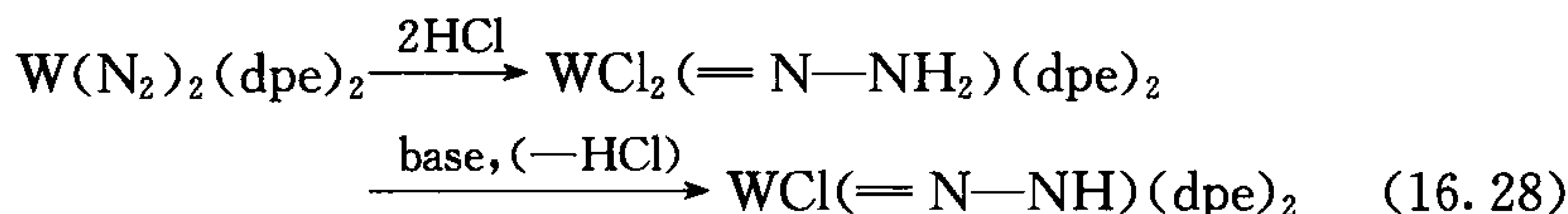
$$[Ru(NH_3)_5(N_2)]^{2+} + [Ru(NH_3)_5(H_2O)]^{2+} \longrightarrow [\{Ru(NH_3)_5\}_2(\mu\text{-}N_2)]^{4+} \quad (16.26)$$



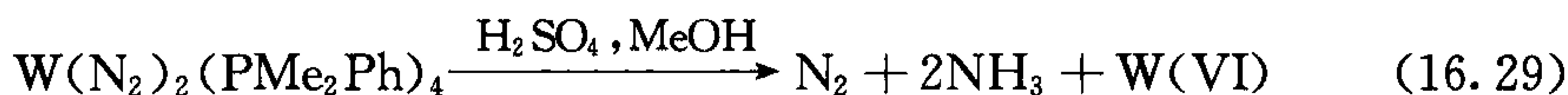
$$\underset{\text{Yellow}[\nu(N_2)=1925\ cm^{-1}]}{ReCl(PMe_2Ph)_4(N_2)} + MoCl_4(OEt_2)_2 \longrightarrow \underset{\text{Blue-black}[\nu(N_2)=1680\ cm^{-1}]}{Cl(PMe_2Ph)_4Re(\mu\text{-}N_2)MoCl_4(\mu\text{-}N_2)ReCl(PMe_2Ph)_4} \quad (16.27)$$

## 16.3.2　$N_2$ 配合物的反应

只有那些碱性最强的配合物尤其是 Mo 和 W 的氮分子配合物才能被质子化。在不同反应条件下，可以得到各种 $N_2H_x$ 配合物，甚至有时可以生成 $NH_3$ 和 $N_2H_4$。至于强还原态的 Mo(0)配合物和 W(0)配合物，金属显然可提供 6 个电子给 $N_2$，在这个过程中金属将被氧化。在式 16.28 中需要注意的是，配合物失去一个强的氮-氮叁键将由于两个 N—H 键和一个金属-氮多重键的形成而抵消。

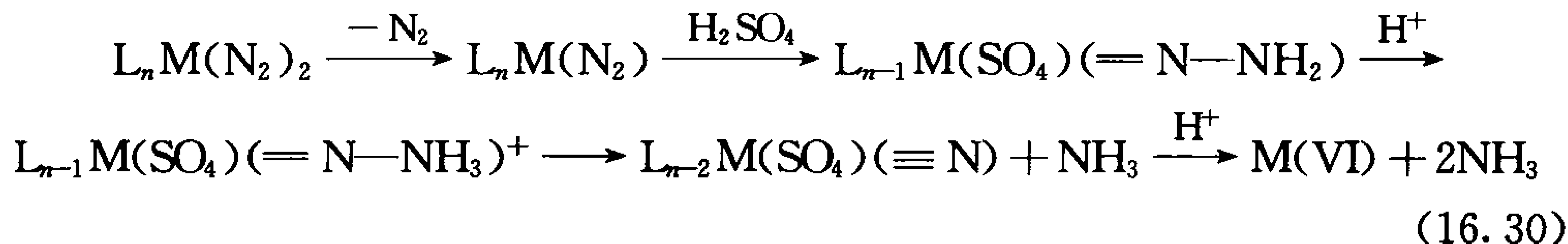


$$W(N_2)_2(dpe)_2 \xrightarrow{2HCl} WCl_2(=N\text{—}NH_2)(dpe)_2 \xrightarrow{\text{base},(-HCl)} WCl(=N\text{—}NH)(dpe)_2 \quad (16.28)$$



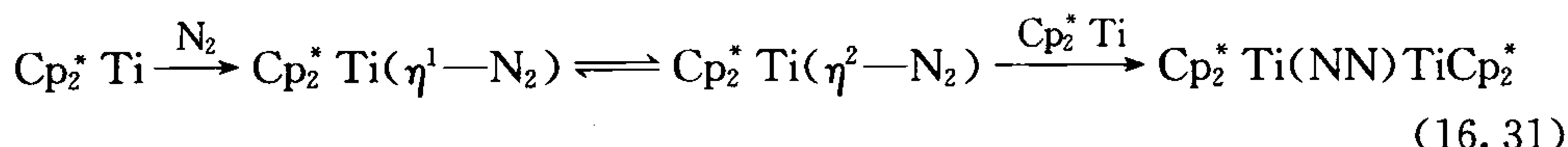
$$W(N_2)_2(PMe_2Ph)_4 \xrightarrow{H_2SO_4,\ MeOH} N_2 + 2NH_3 + W(VI) \quad (16.29)$$

式 16.30(Chatt 循环)[18]被认为是这些反应中 $N_2$ 还原反应的机理。$N_2$ 是纯粹的电子受体，因此失去第一个 $N_2$ 将导致金属带更多的负电荷，这会使金属对剩余 $N_2$ 的反馈键的形成更有效率，进一步使这些 $N_2$ 被极化和活化得更厉害。注意，最终 N—N 键的断裂会伴随金属氮化物的形成，这种物质很容易水解生成氨。自然界中的反应很可能是通过类似的中间体进行的。



$$L_nM(N_2)_2 \xrightarrow{-N_2} L_nM(N_2) \xrightarrow{H_2SO_4} L_{n-1}M(SO_4)(=N\text{—}NH_2) \xrightarrow{H^+} L_{n-1}M(SO_4)(=N\text{—}NH_3)^+ \longrightarrow L_{n-2}M(SO_4)(\equiv N) + NH_3 \xrightarrow{H^+} M(VI) + 2NH_3 \quad (16.30)$$

第一过渡系 $d^2$ 过渡金属有可能最大程度地弱化 N—N 键，它对于 $\pi$ 受电子配体有最强的反馈键。$Cp_2^*Ti$ 与 $N_2$ 的反应见式 16.31，$Cp_2^*Ti$ 看起来有 $\eta^1$ 和 $\eta^2$ 两种形式，可以被 HCl 质子化生成 $N_2H_4$。$\eta^1$ 和 $\eta^2$ 两种形式在红外光谱中(2056 $cm^{-1}$ 和 2023 $cm^{-1}$)有不同的 $\nu(N_2)$ 频率；最明显的是，$\eta^1$ 配合物的 $^{15}N$ NMR 显示有两个相互偶合的信号($J=7$ Hz)而 $\eta^2$ 配合物只有一个单峰。



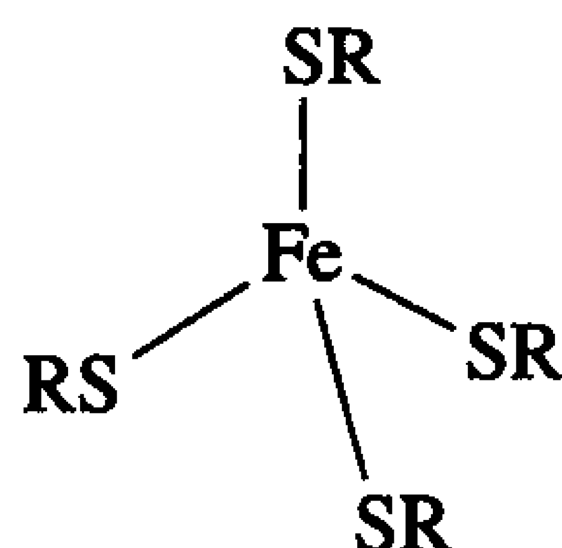
$$Cp_2^*Ti \xrightarrow{N_2} Cp_2^*Ti(\eta^1-N_2) \rightleftharpoons Cp_2^*Ti(\eta^2-N_2) \xrightarrow{Cp_2^*Ti} Cp_2^*Ti(NN)TiCp_2^* \quad (16.31)$$

Schrock[19]制备的 $Cp^*Me_3M{=}N{-}N{=}MMe_3Cp^*$（M=Mo 或 W）有很强的反馈键以至于其中的 $N_2$完全被还原成 $N_2H_4^{4-}$，N—N 键的距离是 1.235 Å(Mo)。以二甲基吡啶的盐酸盐作为质子源，Zn/Hg 作为还原剂，$N_2$可以被还原成氨。$N_2$在室温和一个大气压下通过钼催化剂 $LMo(N_2)$也可以被还原成氨，其中 L 是个大体积的三脚架型的叔胺[{3,5-(2,4,6-$i$-$Pr_3C_6H_2)_2C_6H_3NCH_2CH_2\}_3N$]三价阴离子。以二甲基吡啶盐作为质子源，十甲基双(环戊二烯)铬作为还原剂，得到体系的催化转化数为 4。$N_2$在受立体保护的单钼中心被还原，钼中心的价态在Mo(III)和 Mo(IV)之间循环。

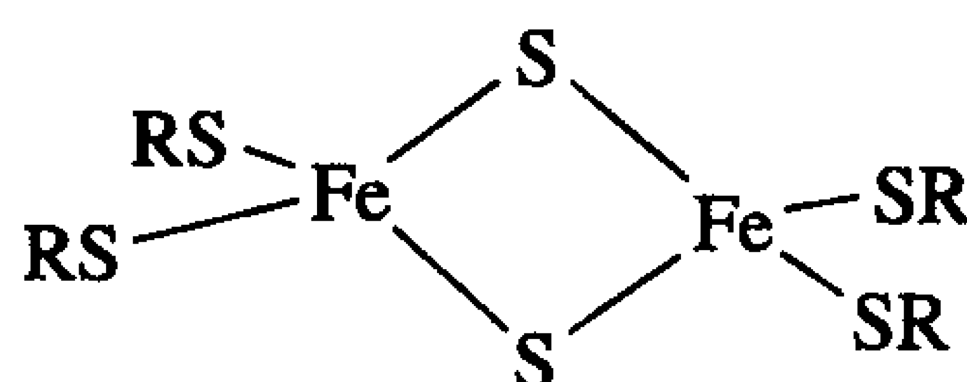
尽管做了很大的努力，至今还未能成功地用与固氮酶中的配体更接近的硫化物和 $S^{2-}$制备 $N_2$配合物。实际上，硫配体的最大问题是倾向于形成桥，必须使用具有大位阻 R 基团的硫醇盐才能得到可溶并能够进行表征的材料。固氮酶中 $N_2$的结合位置可能是 FeMo-co 分子簇中的一个或多个 Fe 原子。

### 16.3.3　Fe—S 分子簇

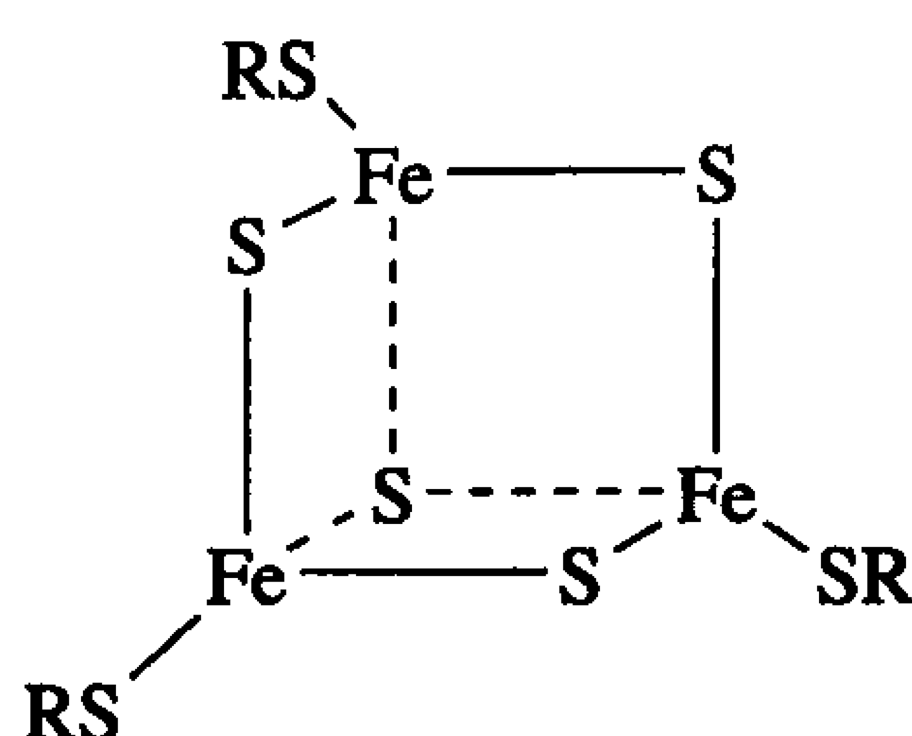
除 FeMo-co 结构外，固氮酶结构另一个让人吃惊的是它的 P 分子团簇结构。为了更好地理解它，我们先回顾一下很多年前就熟知的铁硫蛋白，其活性位置的结构最近才研究清楚。**16.13～16.16** 所示的结构是已经鉴定出的几种主要的分子簇类型[20]。其中 RS 代表半胱氨酸残基，金属正是通过它与蛋白质链结合的。结构中有多个铁原子，同时也有将金属桥联起来的 $S^{2-}$离子。铁氧还蛋白含有 $Fe_4S_4$或 $Fe_2S_2$核，通过加入适当的硫醇盐与金属螯合，这些核会从酶中完整地释放出来，得到可以进行完全表征的配合物。通过简单地加入 $Fe^{2+}$和 $S^{2-}$，脱金属的酶(脱辅基酶蛋白)可以再次恢复活性。据说这些金属簇化合物具有自组装的性质，也就是说在适当的条件下混合相关组分(脱辅基酶+金属离子，或者在模拟体系中配体+金属离子)就可以自动生成相应的功能体系。这点与 FeMo-co 金属簇有很大的反差，无论是由脱辅基酶蛋白和金属离子混合还是在模拟体系中应用配体和金属离子均不能形成 FeMo-co 簇合物。在固氮的生物体中至少已鉴定出三个基因，它们在 FeMo-co 簇的无机合成中扮演重要角色。



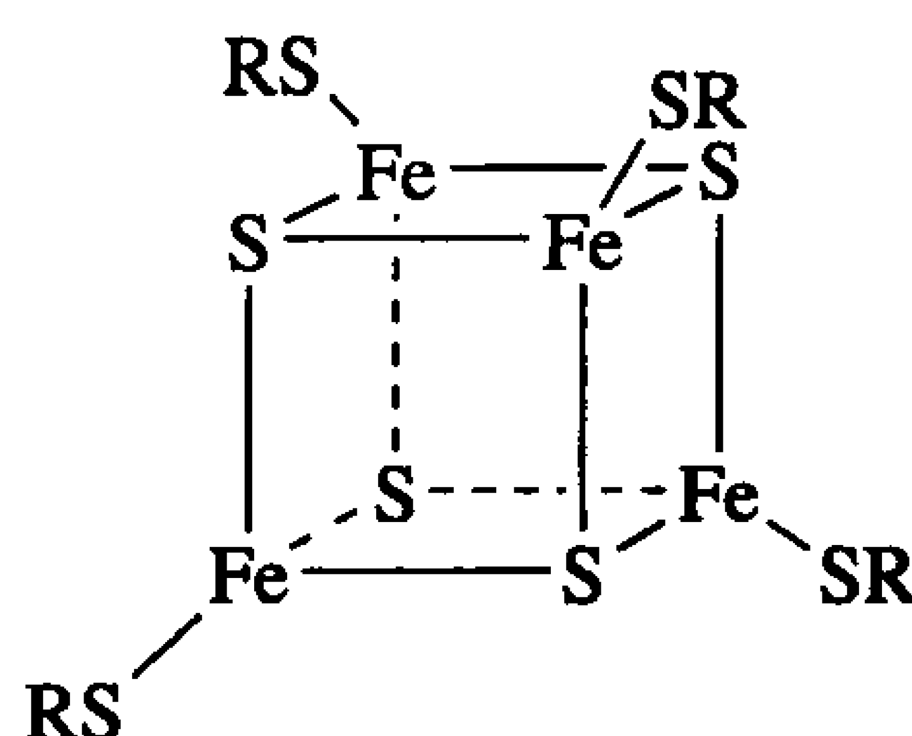

**16.13**




**16.14**




16.15

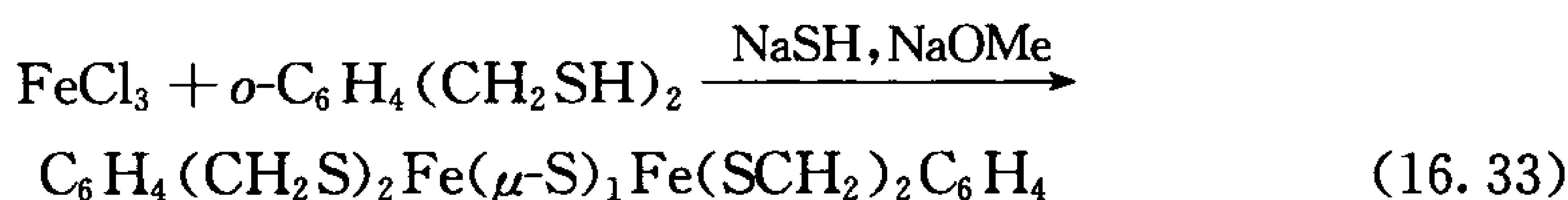



16.16

合成核心结构与自然界中存在的 Fe—S 分子簇结构类似的模型金属配合物是可能的。一些例子见式 16.32 和式 16.33。通常情况下，RSH 与一些氧化性金属如 $Fe^{3+}$ 混合将简单地发生氧化反应得到 RSSR，因此反应条件的选择很关键。Millar 和 Koch 发现的酚盐的置换反应很有用（式 16.34），可以用于合成 $Fe^{III}(SPh)_4^-$，这个看似简单的分子，人们在相当长的时期内都无法合成它[21]。



$$FeCl_3 + RSH \xrightarrow{NaSH,NaOMe} (RS)_4Fe_4(\mu_2\text{-}S)_4 \qquad (16.32)$$

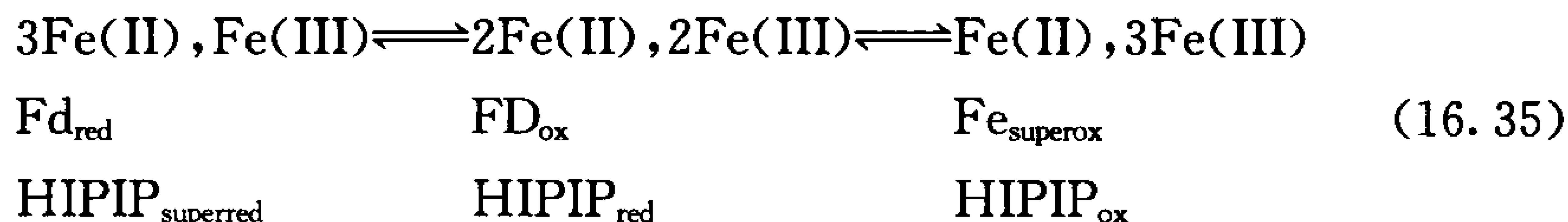


$$FeCl_3 + o\text{-}C_6H_4(CH_2SH)_2 \xrightarrow{NaSH,NaOMe} C_6H_4(CH_2S)_2Fe(\mu\text{-}S)_1Fe(SCH_2)_2C_6H_4 \qquad (16.33)$$



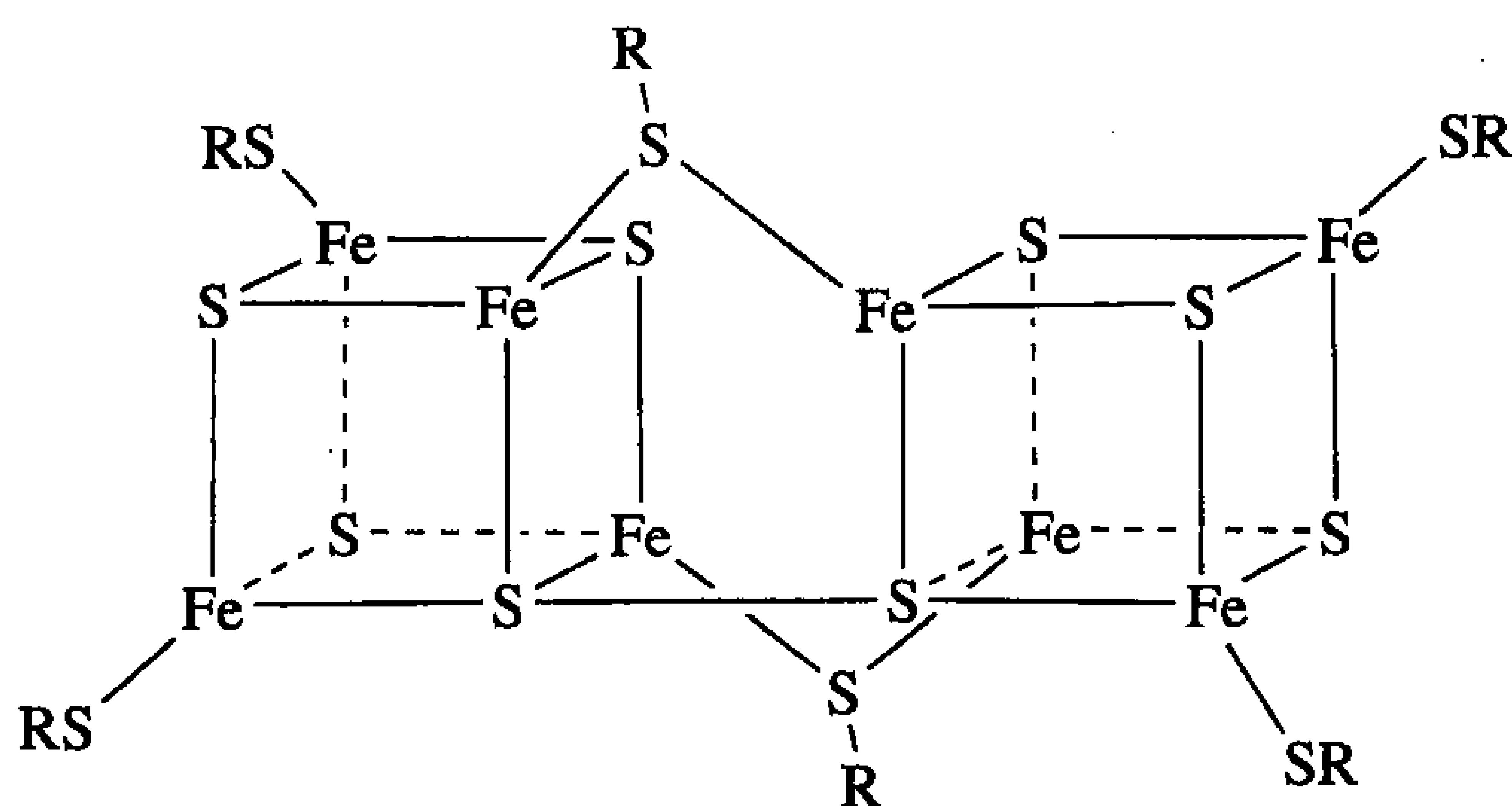
$$Fe^{III}(OPh)_4^- \xrightarrow{PhSH} Fe^{III}(SPh)_4^- \qquad (16.34)$$

自然界中金属的氧化态可以通过测定其在氧化和还原状态的光谱性质，然后再与合成的模型配合物的光谱性质进行比较来确定。后者可以通过电化学手段得到各种预期的不同氧化态。结果显示，单 Fe 体系如预期的那样，其价态在 Fe(II) 和 Fe(III)之间变化。双铁酶活性中心在氧化态时是 Fe(III)-Fe(III)，在还原态时是 Fe(II)-Fe(III)。所有情况下整个体系均处于离域的混合价态。体系同样也存在 Fe(II)-Fe(II)超还原状态，不过该状态或许在体系内并不重要。在 4-Fe 蛋白如铁氧化还原蛋白(Fd)中，铁的价态在 3 Fe(II)，Fe(III)和 2 Fe(II)，2 Fe(III)之间变化。有一类 4-Fe 蛋白有不寻常的高氧化电位(HIPIP 或者高电位铁蛋白)，因为该体系的铁在 2 Fe(II)，2Fe(III)和 Fe(II)，3 Fe(III)之间变化。



$$\begin{array}{ccccc} 3Fe(II),Fe(III) & \rightleftharpoons & 2Fe(II),2Fe(III) & \rightleftharpoons & Fe(II),3Fe(III) \\ Fd_{red} & & FD_{ox} & & Fe_{superox} \\ HIPIP_{superred} & & HIPIP_{red} & & HIPIP_{ox} \end{array} \qquad (16.35)$$

在固氮酶的晶体结构中，除 FeMo-co 外，还有 P 团簇结构(**16.17**)，这是一个通过 S—S 基桥联起来的一对 $Fe_4S_4$ 立方烷。




**16.17**

- 固氮对于地球上的生命来说是必不可少的，但同时它也是一个很难进行的反应。

# 16.4 Ni 酶[22]

脲酶在酶学中很有名，它是第一个被纯化并结晶(1926)的酶。那时酶的详细化学研究仍然处于朦胧状态。Sumner 认为脲酶的结晶特征显示脲酶是单一成分的物质，而且实际上他没有发现任何辅助因子，直接得到了肽本身具有催化活性的结论。直到 1975 年才有人证明每摩尔脲酶中有两个必不可少的 $Ni^{2+}$。Sumner 关于酶的催化活性并不一定需要辅助因子的结论是正确的。但现在我们知道，脲酶不是支持该结论的一个有效的例子。20 世纪 80 年代[22]人们才认识到 Ni 是一系列金属酶中的重要催化元素。氢酶($H_2$ase)、CO 脱氢酶(CODH)和 MeCoM 还原酶(MCMR)三种酶都是含有机金属 Ni 的物种。

## 16.4.1 古生菌

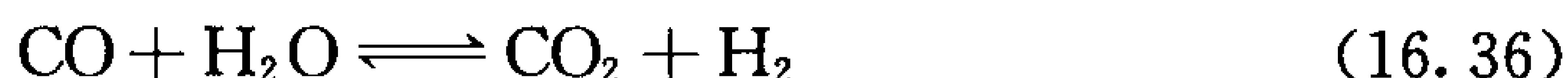
古生菌[23]在自然界中自成一个王国，它们与其他生命形式很不同。这群细菌包括甲烷杆菌、嗜热酸菌和盐杆菌。从进化的角度看，它们的名字就显示了它们是很早期的生物。与这种古老相符合的一个特征事实是，许多古生菌可以生活在简单气体中，比如 $H_2$和 CO 或 $CO_2$，以此作为能量和碳的来源，以及生活在 $N_2$中通过固氮而获得 N 源。高级的生物需要更复杂的营养，例如人类生存所需的食物中必须含有抗坏血酸(维生素 C)和维生素 $B_{12}$化合物，这些化合物只来自其他生命形式。如果有，则在进化出最早的细菌之前，应该存在少数其他形式的生命，它们是真正依赖水和空气生活。如果一种生命形式能够从 $CO_2$合成自身所有的含碳组分就称为自养生物(autotroph)，如果需要其他的 $C_1$化合物比如甲烷或甲醇来合成其

碳组分就叫做甲基营养生物(methylotroph)。

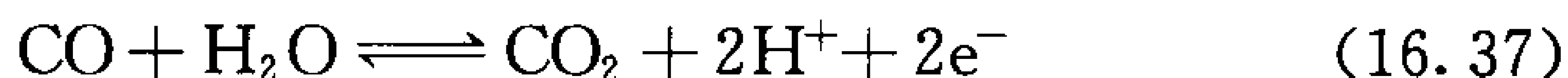
古生菌中有丰富的含 Ni 酶和辅酶。在早期自然界就选择镍元素开始了 $H_2$、CO、$CH_4$和其他 $C_1$化合物的生物化学利用,至少在厌氧环境中是这样。这些过程几乎可以确定与有机镍化学有关,虽然对相关过程的详细机理的研究才刚刚开始。

### 16.4.2 CO 脱氢酶

CODH[24]的不寻常之处是,它可以催化金属有机化学家特别感兴趣的两种反应(如式 16.37 和 16.39):把大气中的 $CO_2$还原成 CO 的反应(CODH 反应,式 16.37)以及利用 CO 和咕啉 Fe—S 蛋白(式 16.39 中所示的 CoFeSP)提供的一个 $CH_3$基团和辅酶 A(一种硫醇)合成乙酰基辅酶 A 的反应(ACS 反应,式 16.39)。这与我们先前看到的反应相似:水煤气转换反应(式 16.36)和孟山都乙酸制备过程(式 16.38)。



$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2 \tag{16.36}$$



$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 2H^+ + 2e^- \tag{16.37}$$



$$MeOH + CO \longrightarrow MeCOOH \tag{16.38}$$



$$Me\text{-}CoFeSP + CoA + CO \longrightarrow MeCOCoA + CoFeSP \tag{16.39}$$

特别有趣的是,CO 脱氢酶含有两个金属团簇,分别是 A 和 C。CODH 的活性中心在由 $NiFe_3S_4$立方烷单元组成的 C 分子团簇,它能够使 $CO_2$发生可逆的还原反应。ACS 反应的活性中心在 A 分子团簇上。穆尔氏嗜热菌(Moorella thermoactica)中的 A 分子团簇活性中心是个不常见的三核结构(图 16.3)。一个 $Fe_4S_4$立方烷通过半胱氨酸残基的硫与一个 4 配位的金属桥联,该金属可能是 Ni、Cu 或 Zn;然后这个金属又通过两个半胱氨酸残基与平面正方形的 Ni(II)单元桥联,其中的 Ni(II)与多肽骨架上的两个去质子的 N 配位结合。平面正方形的 M 单元通

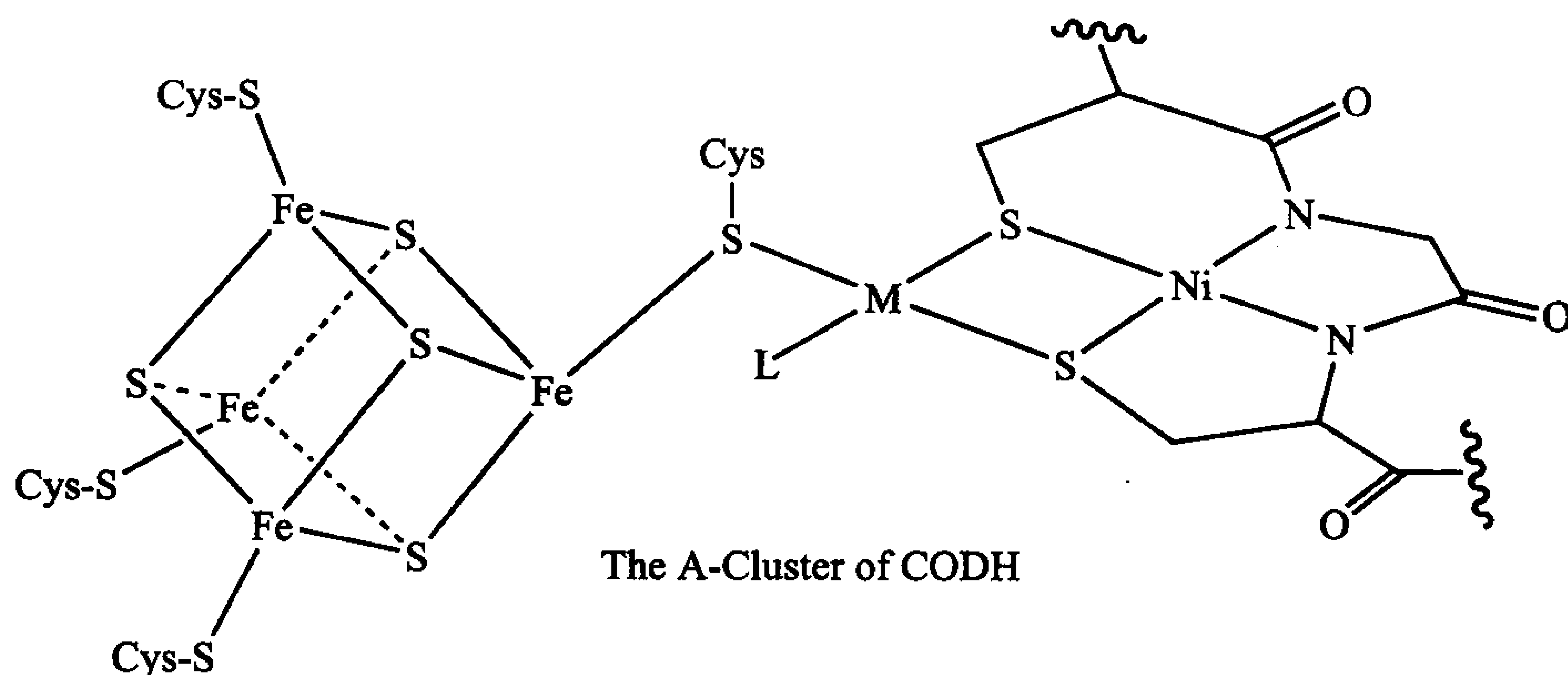


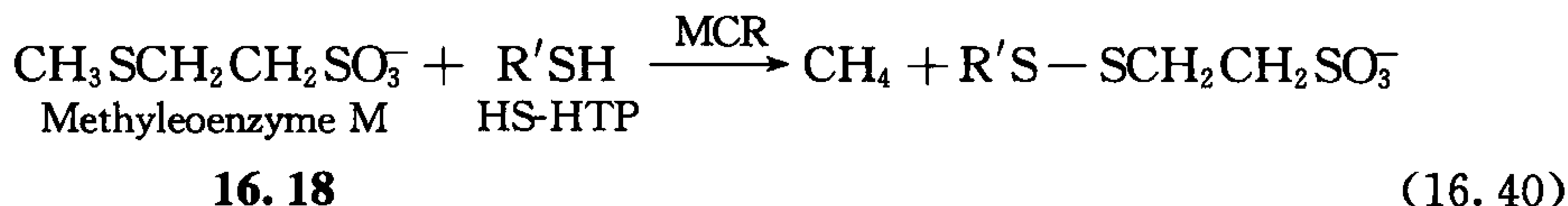

图 16.3 穆尔氏嗜热菌中的 ACS/CODH 簇合物,M 代表活性 Ni;L 是一未知非蛋白质配体

过与第 4 个至今尚未鉴定出的非蛋白质配体结合完成其配位圈。有迹象表明，ACS 的活性中心是 Ni，Ni，$Fe_4$ 的结构，但是其机理仍不清楚[24]。

### 16.4.3　甲烷的产生过程

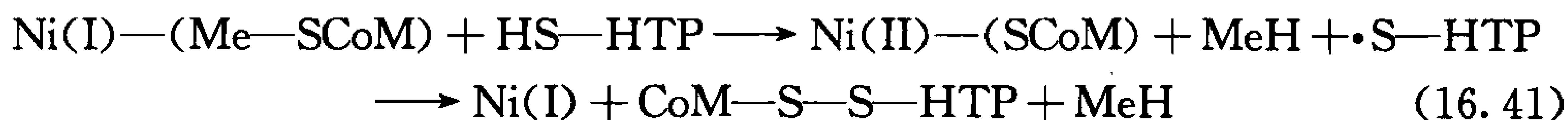
由于与全球气候变暖有关，细菌产生的甲烷最近得到人们的重视。甲烷是一种很强的温室效应气体[25]。产甲烷菌把 $CO_2$ 还原成 $CH_4$，吸取该过程释放的自由能。每年通过产甲烷菌生成的 $CH_4$ 有 $10^9$ t。最后一步反应是，在 Ni 酶 MCR 催化下，甲基辅酶 M(**16.18**)被一个硫醇辅助因子 HS—HTP(= R′SH)氢解而生成甲烷。

催化式 16.40 反应的是一个与 MCR 结合的辅酶 $F_{430}$ 因子(**16.19**)，它或许通过与甲基辅酶 M 结合得到还原态的 $F_{430}$，导致甲基 CoM 释放出最初的甲基自由基，甲基自由基很快被 HS—HTP 硫醇转移过来的 H 原子猝灭而生成甲烷，然后生成的硫醇自由基从 Ni 夺取 CoM 硫化物而再生成 Ni(I)形式的物种，同时生成观察到的杂二硫化物[26]。

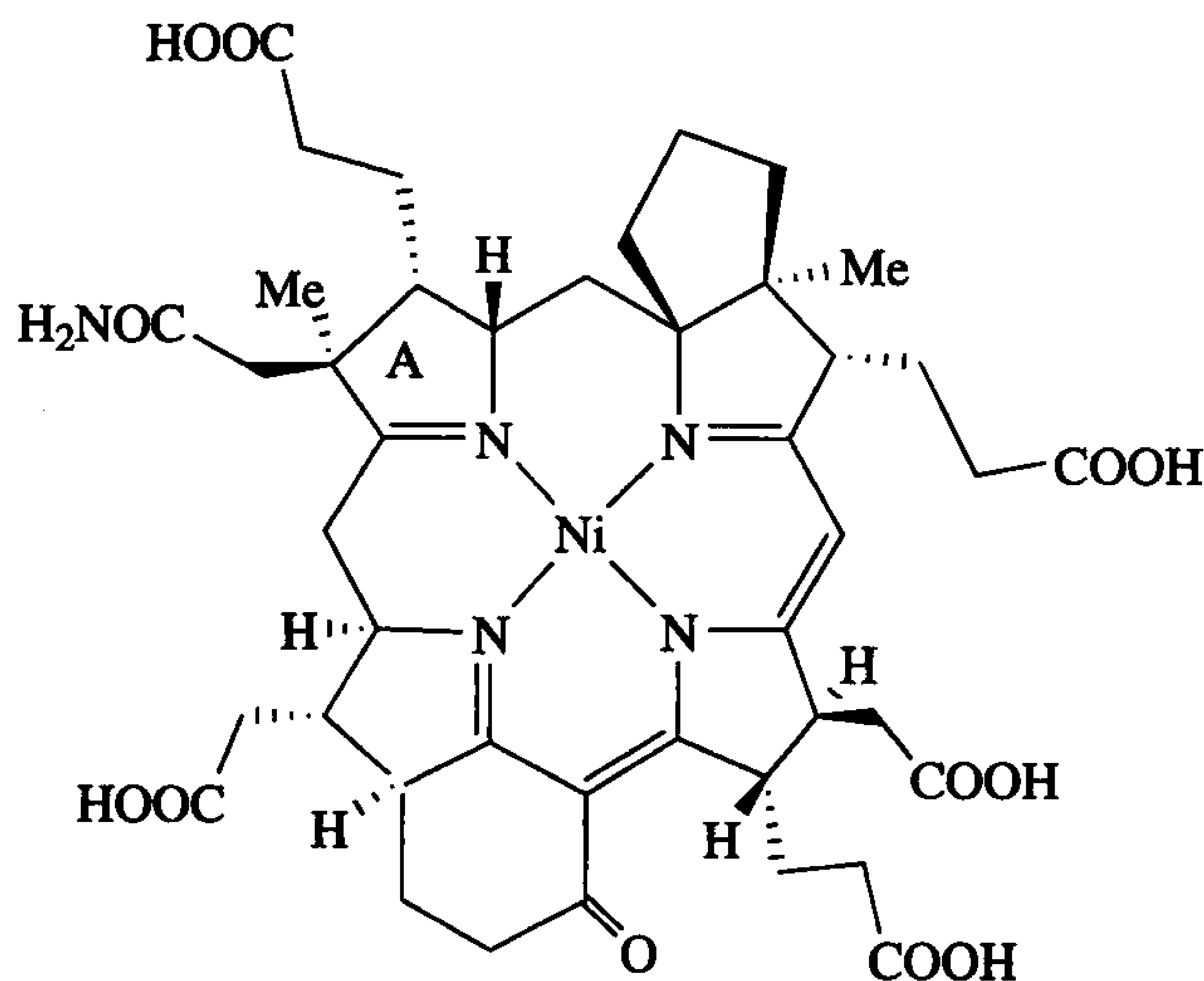


$$\underset{\text{Methyleoenzyme M}}{CH_3SCH_2CH_2SO_3^-} + \underset{\text{HS-HTP}}{R'SH} \xrightarrow{\text{MCR}} CH_4 + R'S-SCH_2CH_2SO_3^- \qquad (16.40)$$

**16.18**



$$\text{Ni(I)—(Me—SCoM)} + \text{HS—HTP} \longrightarrow \text{Ni(II)—(SCoM)} + \text{MeH} + \cdot\text{S—HTP} \longrightarrow \text{Ni(I)} + \text{CoM—S—S—HTP} + \text{MeH} \qquad (16.41)$$




**16.19**
Factor $F_{430}$

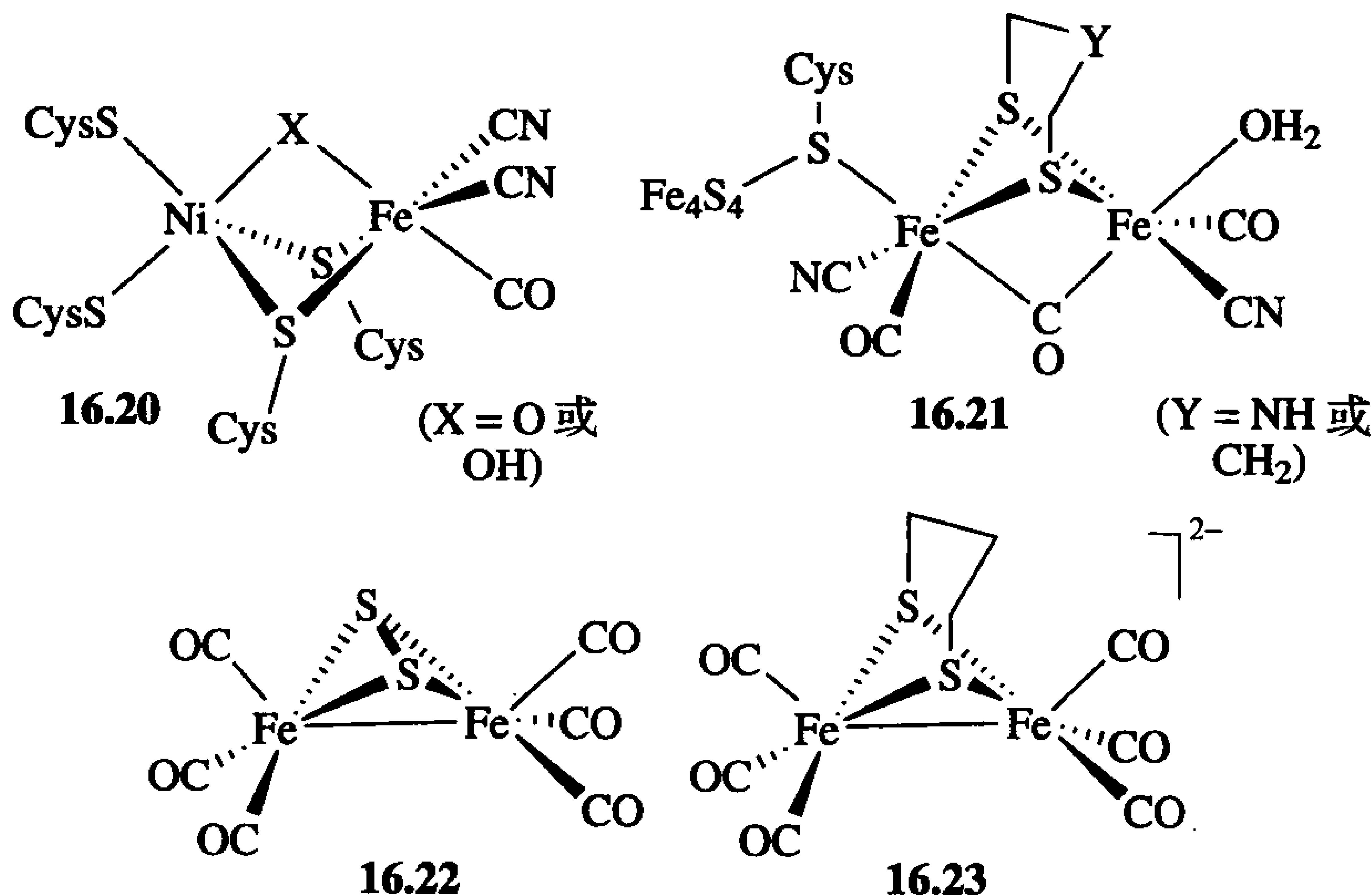
### 16.4.4　氢酶

氢酶[27]催化的反应见式 16.42。该反应使有些细菌能以 $H_2$作为能量来源，而其他一些细菌则通过质子与电子结合释放出 $H_2$ 来移除其过量的电子。含镍[NiFe]氢酶是最大的一类氢酶，同时也存在只有铁的[FeFe]氢酶和非簇状的[Fe]氢酶。金属离子的数目随研究物种不同而不同，但是[NiFe]类型氢酶最小的辅助因子组成是每个酶中含一个 Ni—Fe 或 Fe—Fe 和一个 $Fe_4S_4$分子簇。



$$H_2 \rightleftharpoons 2H^+ + 2e^- \qquad (16.42)$$

X 射线衍射晶体学和红外光谱[27]测定结果表明，三种氢酶的活性中心都是有机金属分子团簇。脱硫弧菌中[NiFe]蛋白质活性中心团簇结构见 **16.20**，梭菌中[FeFe]蛋白质的 H 分子团簇结构见 **16.21**。活性中心 **16.20** 中有一个四硫配位的镍中心与一个低自旋的羰基氰化铁(II)桥联，后者在生物体中是一个前所未有的配体。当桥 X 是氧或羟基时，在氢气中放置数小时后，当氢酶转变成有活性的形态时，X 将以 $H_2O$ 的形式被移除。**16.21** 的结构是两个羰基单氰化铁通过 CO 和双硫化物桥联，双硫化物可能是 1,3-二硫丙烷或它的氮杂类似物(Y＝NH)。$H_2$结合在一个含不稳定配体(通常认为是水)的铁上。理论研究[28]支持这种中间体的异裂解机理，$H^+$ 可能转移到内部的碱上(与式 3.39 相比较)，该碱可能是桥联的硫化物或氮杂硫化物中带有孤对电子的氮原子。作为部分生命起源的一个有趣的推断[3]是，硫化亚铁在深海火山口中被 CO 溶解生成 **16.22**，该配合物和早期的蛋白质混合生成第一个氢酶。总之，**16.22** 对合成一系列具有类似氢酶活性中心结构如 **16.23** 的配合物来说是个非常有用的前体[29]。**16.23** 中 Fe—Fe 之间的距离是 2.5 Å，符合金属—金属间成键要求的有效原子序数规则(EAN)。

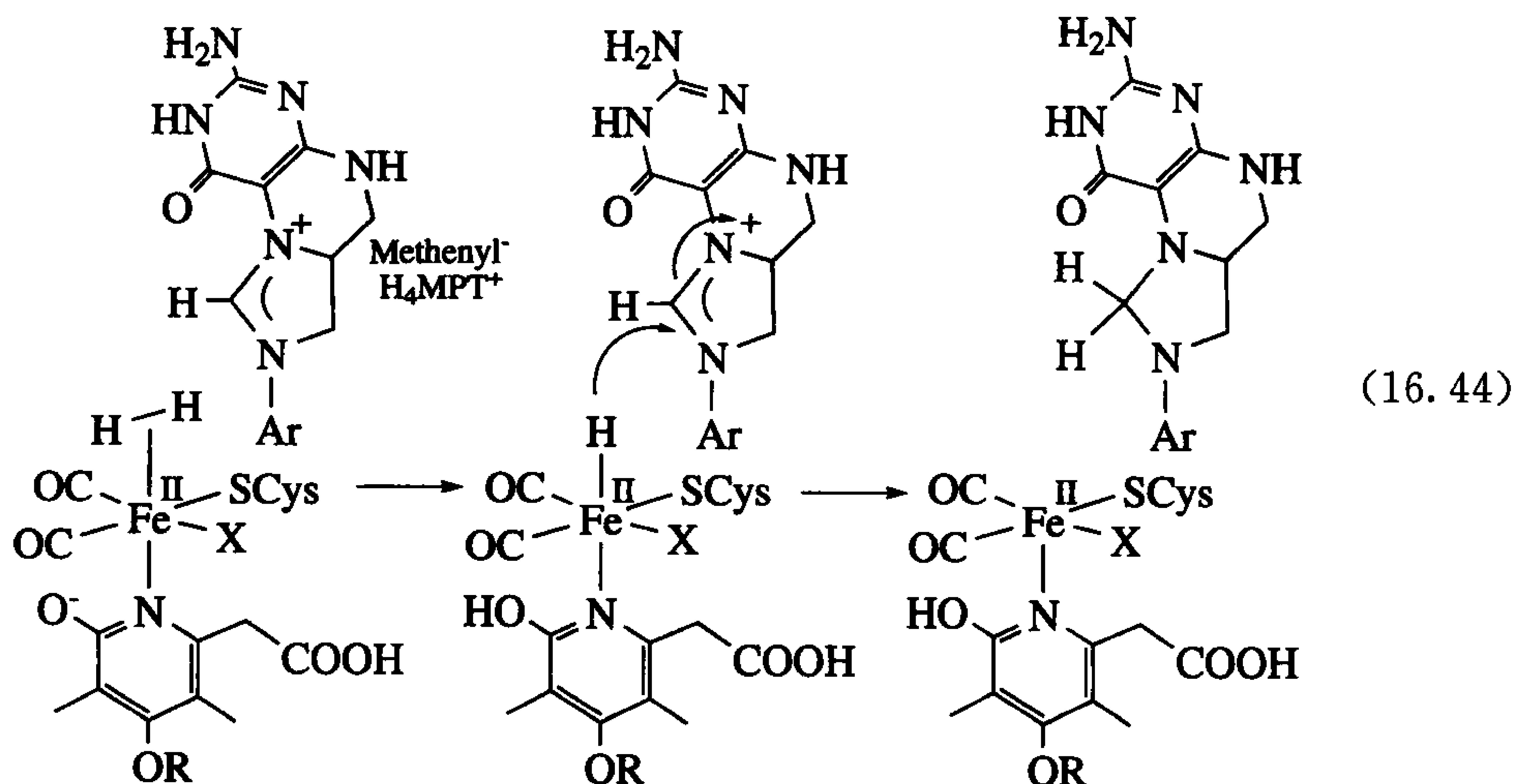


带有桥联基团 X(X=O 或 OH)的 Ni(III)看起来像是为了保护酶不被暴露在空气中而形成的。具有催化活性的镍包括 Ni(III)和处于更高还原状态的镍。酶对氢气的活化作用是通过异裂方式进行的,因为 $D_2$会通过式 16.43 与溶剂中的质子进行交换[27],而 $H_2$配合物也能催化相似的反应[30]。



$$D_2 + ROH \rightleftharpoons HD + ROD \qquad (16.43)$$

[Fe]氢酶活性中心结构见式 16.44 [27c],X 是一个未知的小分子,可能是$H_2O$。虽然三种氢化酶有相同的特征:都有一个具有氧化还原性的、能与 CO 或 CN 配体结合的、低自旋 5 或 6 配位的 Fe(II)。但[Fe]氢酶的反应看起来像是通过不同机理进行的。在[NiFe]氢酶和[FeFe]氢酶中,来自式 16.42 的电子经过蛋白质的氧化还原活性分子团簇传递到一个相距较远的电子受体上。而在[Fe]氢酶中氧化还原的辅助因子甲基-$H_4MPT^+$(式 16.44)就在活性中心附近。它接受来自 $H_2$的氢原子,而不是接受一个电子。可能原因之一是(式 16.44),$H_2$与活性中心结合形成 $H_2$配合物,然后把质子给附近脱质子的吡啶酚或其他碱性基团,由此生成的 Fe—H 物种再把氢负离子传递给 $H_4MPT^+$ 中亲电的碳原子。




## 16.4.5　血红蛋白

作为运输 $O_2$的蛋白质,很多关于血红素(Hb)的化学都不属于有机金属领域。只有一个例外,Hb-CO,它是一个羰基配合物[31]。

血红蛋白有 4 个铁卟啉中心,每个都可以结合一个 $O_2$。每个位置都有一个和卟啉环内 4 个 N 配位结合的 Fe(II)。第 5 个铁的配位位置由组氨酸占据叫做近轴组氨酸。八面体 Fe(II)的第 6 个位置通常和 $O_2$配位,以弯曲结构与 $O_2$可逆结合。一个电子从 Fe(II)转移到 $O_2$,所以可认为它是超氧 $O_2^-$ 离子的 Fe(III)配合

物。不幸的是，血液中含有少量的 CO，它源自卟啉的生物降解，导致通常有 1%的 Hb 因与 CO 不可逆结合而失活。如果没有接近 CO 结合位置的远侧组氨酸存在，这种失活将会变得很严重。远侧的组氨酸可能在空间上不利于线形配位的 CO 的结合，但不影响 $O_2$ 以弯曲的超氧形式与铁的结合。当 CO 与血红蛋白铁结合时，也被认为有某种程度的被迫弯曲(图 16.4)，这种弯曲使 M—CO 结合不稳定。然而，这一结论仍然存在争议[31]。

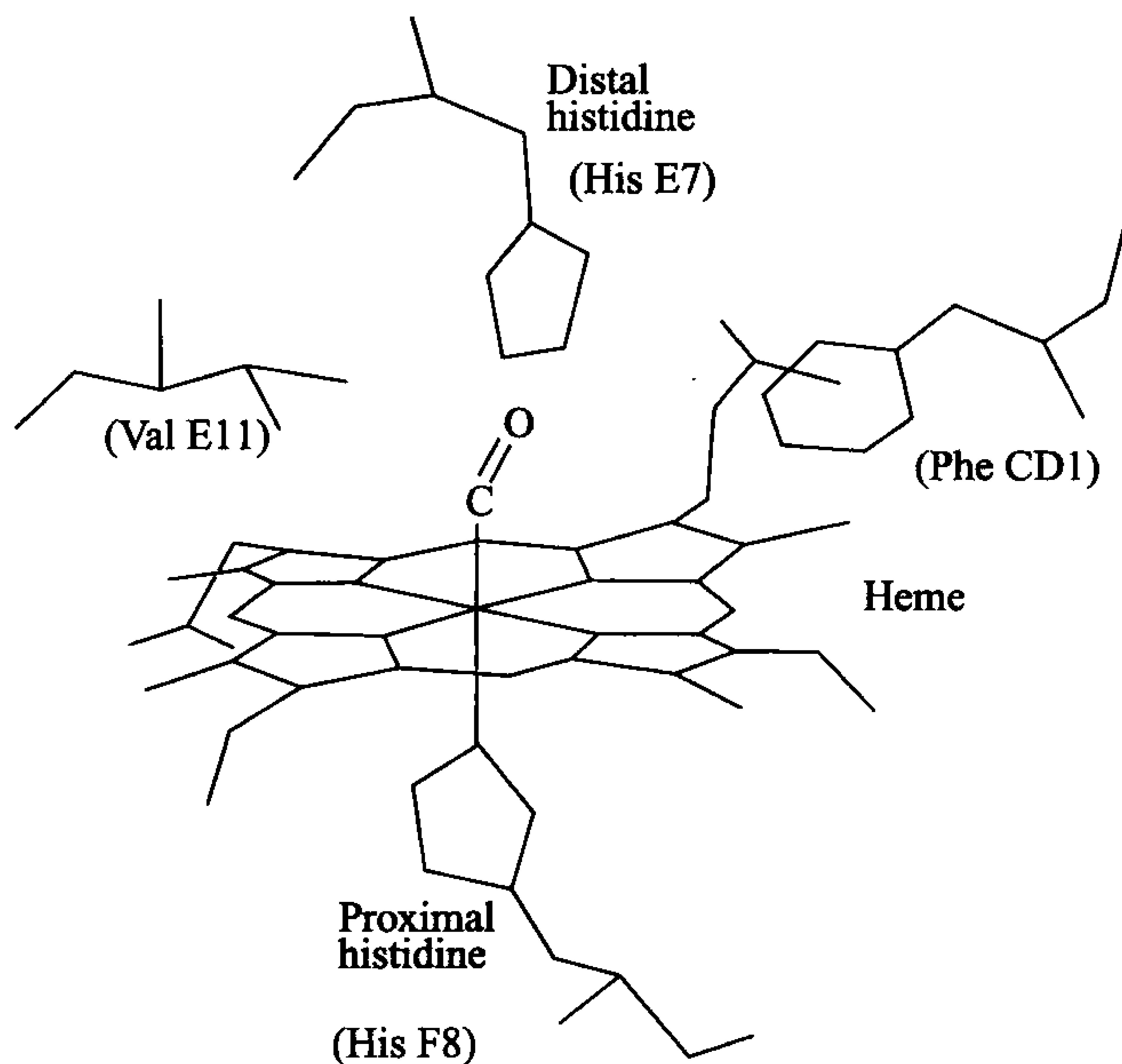


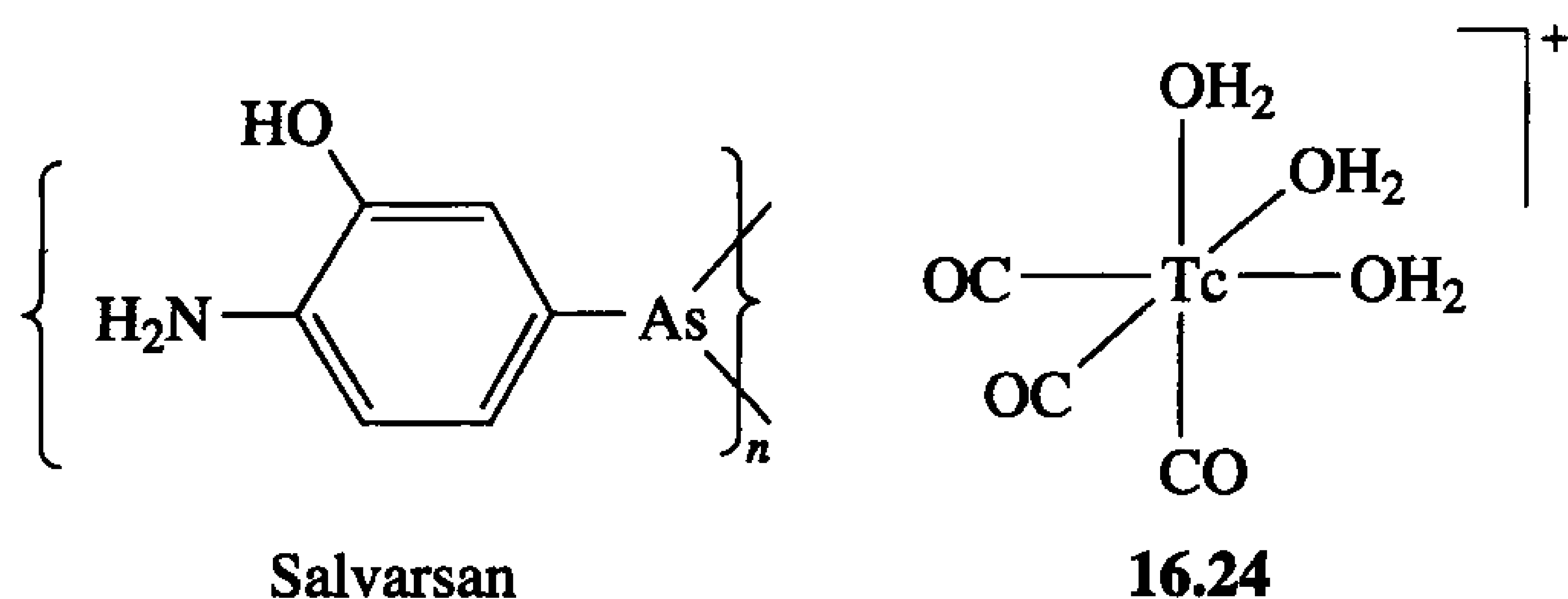

图 16.4　血红蛋白与 CO 的失活结合的可能方式(图片经许可复制自参考文献[31])

## 16.5　生物医学的应用

Paul Ehrlich(1854 年～1915 年)[32]因其在 1906 年的"化学家的反击"中预言未来药物会被创造出来的言论而闻名。作为一名外科医生，Paul Ehrlich 对化学很感兴趣，他的工作奠定了化学疗法的基础，因而获得了 1908 年度诺贝尔生理学或医学奖。他最重要的发现是将有机砷聚合物洒尔佛散(Salvarsan)作为第一个抗梅毒的试剂。这个发现引起了国际轰动，有成千上万的患者接受他的治疗。尽管有这个早期的成功例子，但是此后有机金属化合物在药理学方面很少再有人关注。

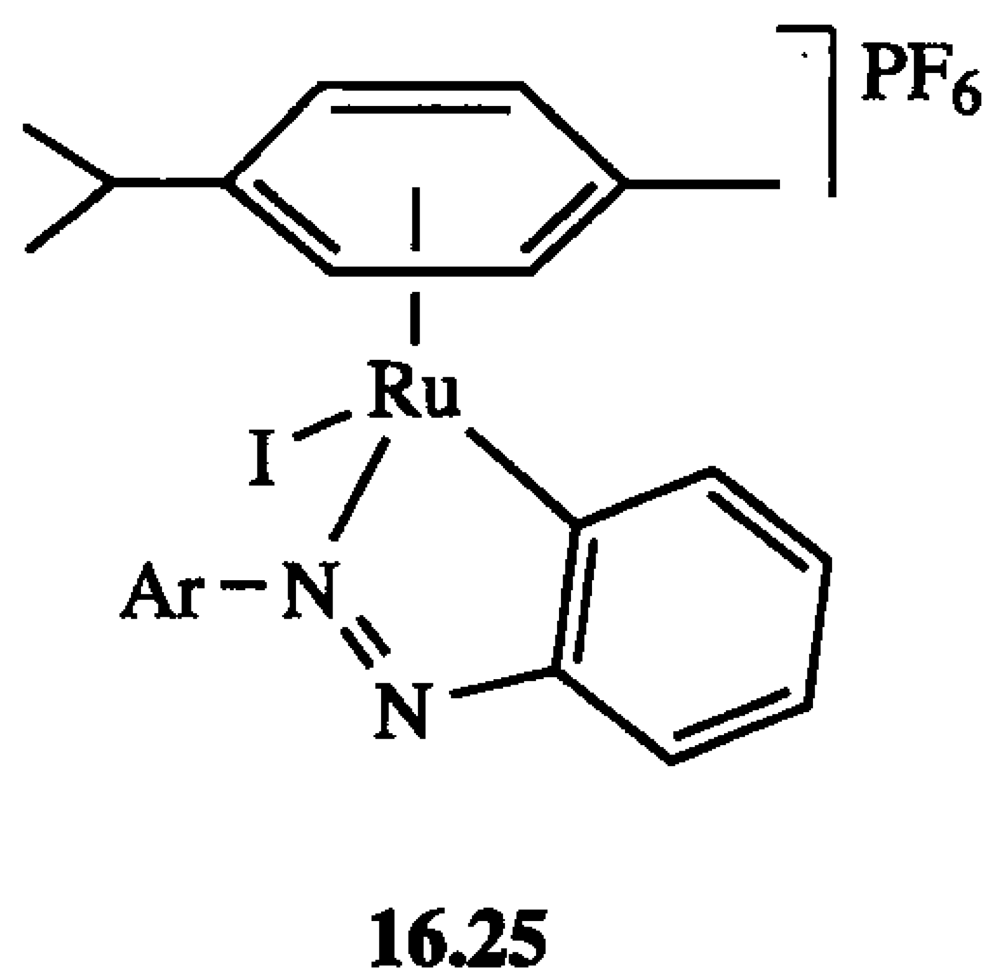
人们发现水溶性的羰基化合物 **16.24** 能结合组氨酸重复区域(His—His—His—)，因此被用作生物分子的稳定标记试剂。用$^{99m'}$Tc 配合物标记抗体，目的是

为了获得通过 Tc 同位素 γ 发射形成的 γ 射线图像来显示抗体选择性结合的肿瘤位置。各种锝配合物成像在药学中已经成为标准过程。




Salvarsan　　16.24

长期以来，以顺-[$PtCl_2(NH_3)_2$]为基础的铂药物已广泛应用于癌症的化学治疗。这类药物较高的毒性意味着人们仍然需要改进它们。$Cp_2TiCl_2$被证明有很好的抗癌活性，但是由于它的毒性问题而停止了临床试验。在最近的研究进展中[34]，人们试验了 π-芳基钌有机金属抗癌试剂的效果。配合物 **16.25** 有很好的抗癌活性，而且毒性更低。因为人体中有处理生物无机 Fe 的途径，该化合物低毒性可能的原因之一是 Ru 和 Fe 在化学性质上类似。活泼的含氧物种如超氧化物、HO·和 $HO_2$·都是细胞毒素，它们可以在 Ru 催化下被细胞内的谷胱甘肽还原而形成 $O_2$，这就为 **16.25** 的作用提供了一个可能的机制。




**16.25**

我们目前认识的生物体中有机金属体系很可能只是其中的一小部分，其他体系包括新的有机金属药物[35]仍然等待人们去发现。因此，我们可以预测这个领域必将引起人们更多的兴趣。

- 生物体很少使用有机金属化学，但它总是出现在通常方法很难实现的化学反应中。

## 参考文献

[1] J. M. Berg, J. L. Tymoczko, and L. Stryer, *Biochemistry*, 6nd ed., Freeman. New York, 2007.

[2] S. J. Lippard and J. M. Berg, *Principles of Bioinorganic Chemistry*, University Science Books, Mill Val-

ley, CA, 1994.

[3] C. Huber and G. Wächtershäuser, *Science* **276**, 245, 1997. G. Wächtershäuser, *Chem. Biodiver.* **4**, 584, 2007.

[4] S. Top, G. Jaousen, A. Vessieres, J. P. Abjeam, D. Davoust, C. A. Rodger, B. G. Sayer, and M. J. McGlinchey, *Organometallics* **4**, 2143, 1985.

[5] K. E. Cole and A. M. Valentine, *Dalton Trans.* **430**, 2006.

[6] R. Chang, *Physical Chemistry for the Biosciences*, University Science, Sausalito, CA, 2005.

[7] T. Toraya, *Chem. Rev.* **103**, 2095, 2003.

[8] J. A. K. Howard, *Nature Rev. Molec. Cell Biol.* **4**, 891, 2003.

[9] M. P. Jensen, D. M. Zinkl, and J. Halpern, *Inog. Chem.* **38**, 2386, 1999 and references therein.

[10] M. D. Sintchak, G. Arjara, B. A. Kellogg, J. Stubbe, and C. L. Drennan, *Nature Struct. Biol.* **9**, 293, 2002.

[11] T. G. Chasteen and R. Bentley, *Chem. Rev.* **103**, 1, 2003.

[12] D. W. Boening, *Chemosphere* **40**, 1, 2000.

[13] D. Jones, *New Sci.* **101**, 10, 1982.

[14] M. D. Fryzuk and S. A. Johnson, *Coorg. Chem. Rev.* **200**, 379, 2000; D. V. Yandulov and R. R. Schrock, *Science* **301**, 76, 2003.

[15] D. C. Rees, F. A. Tezcan, C. A. Haynes, M. Y. Walton, S. Andrade, O. Einsle, and J. B. Howard, *Phill. Trans. Roy. Soc. A* **363**, 971, 2005.

[16] J. B. Howard and D. C. Rees. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **103**, 17088, 2006.

[17] A. D. Allen, F. Bottomley, R. O. Harris, V. P. Reinsalu, and C. V. Senoff, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 5595, 1967.

[18] C. J. Pickett, *J. Biol. Inorg. Chem.* **1**, 601, 1996.

[19] R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **38**, 955, 2005.

[20] H. Beinert, *J. Biol. Inorg. Chem.* **5**, 2, 2000.

[21] L. E. Maelia. M. Millar and S. A. Koch. *Inorg. Chem.* **31**, 4594, 1992.

[22] J. R. Lancaster, Jr,. *The Bioinorganic Chemistry of Nickel*, VCH, New York, 1988; A. C. Marr, D. J. E. Spencer, and M. Schroder, *Coord. Chem. Rev.* **219**, 1055, 2001.

[23] R. A. Garrett and H. -P. Klenk, *Archaea: Evolution, Physiology, and Molecular Biology*, Blackwell, Malden, MA, 2007.

[24] S. W. Ragsdale, *Crit. Rev. Biochem. Mol. Biol.* **39**, 165, 2004; E. L. Hegg, *Acc. Chem. Res.* **37**, 775, 2004.

[25] A. R. Moss, J. P. Jouany, and J. Newbold, *Ann. Zootech.* **49**, 231, 2000.

[26] V. Pelmenschikov, M. R. A. Blomberg, P. E. M. Siegbahn, and R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 4039, 2002.

[27] (a) S. Shima and R. K. Thauer, *Chem. Record* **7**, 37, 2007; (b) D. J. Evans and C. J. Pickett, *Chem. Soc. Rev.* **32**, 268, 2003; (c) S. Shima, O. Pilak, S. Vogt, M. Schick. M. S. Stagni, W. Meyer-Klaucke, E. Warkentin, R. K. Thauer, and U. Ermler, *Science* **321**, 5888, 2008.

[28] P. E. M. Siegbahn, J. W. Tye, and M. B. Hall, *Chem. Rev.* **107**, 4414, 2007.

[29] M. Y. Darensbourg, E. J. Lyon, X. Zhao, and I. P. Georgakaki, *Proc. Nat. Accd. Sci. USA* **100**, 3683, 2003.

[30] R. H. Crabtree, *Angew. Chem. -Int. Ed. Engl.* **32**, 789, 1993.

[31]　J. P. Collman and L. Fu, *Acc. Chem. Res.* 32, 455, 1999; J. A. Lukin and C. Ho, *Chem. Rev.* **104**, 1219, 2004.

[32]　A. Piro, A. Tagarelli, and G. Tagarelli, *Int. Rev. Immunol.* **27**, 1, 2008.

[33]　R. Schibli and P. A. Schubiger, *Eur. J. Nucl. Med. Mol. Imaging* **29**, 1529, 2002.

[34]　S. J. Dougan, A. Habtenmariam, S. E. McHale, S. Parsons, and. P. J. Sadler, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **105**, 11628, 2008.

[35]　C. S. Allardyce, A. Dorcier, C. Scolaro, and P. J. Dyson, *Appl. Organometal. Chem.* **19**, 1, 2005.

## 练　习　题

1. 为什么自然界中大多过渡金属酶使用第一过渡周期金属？
2. 本章中的金属中心氧化态 Fe(II)、Fe(III)、Ni(III)和 Co(III)比第 1～14 章中提到的常见有机金属类型的氧化态高，你认为原因是什么？
3. 单核 $N_2$配合物中，哪个的 N—N 键具有最低的红外振动频率？哪个配合物含有的 $N_2$容易质子化？并解释。
4. 你能预测下列哪个 R 基团从钴肟中分离出 R· 比 ·$CH_2$Ph 容易：—$CH_3$，—$CF_3$，—$CPh_2$H？并解释。
5. 许多 $N_2$配合物可以质子化。在 $ReCl(N_2)(PMe_2Ph)_4$情况下质子化形式 $HReCl(N_2)(PMe_2Ph)_4^+$(**A**)是相对稳定的。在质子化作用中 N—N 的振动频率会发生什么变化？大多数 $N_2$配合物在质子化作用时失去 $N_2$。以 **A** 类型的配合物为中间体，解释为什么会失去 $N_2$？

# 练习题答案

## CHAPTER 1

1. 4 (if you though 2, you forgot structures such as $[PtL_4]^{2+}[PtCl_4]^{2-}$).
2. Assume octahedral ligand field, high spin: Cu(I), $d^{10}$, dia; Cu(II), $d^9$, para; Cr(II), $d^4$, para; Cr(III), $d^3$, para; Mn(II), $d^5$, para; and Zn(II), $d^{10}$, dia.
3. The first diphosphine ligand gives a favorable five-membered ring on chelation, while the second gives an unfavorable four-membered ring. The second long pair of water repels and destabilizes the $d_\pi$ electrons.
4. (i) $[PtCl_4]^{2-}$ + tu, 1 equiv, which must give $[Pt(tu)Cl_3]^-$; (ii) $NH_3$, which replaces the Cl trans to the high trans effect tu ligand.
5. The Ti complex is a hard acid, so the order is N > P > C (hard base best); the W complex is a soft acid, so C > P > N (soft base best).
6. The tetrahedral structure with a two-below-three orbital pattern will be paramagnetic because in a $d^8$ ion the lower set of two orbitals will take four electrons, leaving four for the upper set of three orbitals; two of these must go in with parallel spin, so there will be two unpaired electrons.
7. Measure $\nu$(CO), the better donors will cause the greater lowering because they will cause a greater charge buildup on the metal, which will lead to increased $M(d_\pi) \rightarrow CO(\pi^*)$ back donation and a lower C–O bond order.

---

8. The $d$ orbitals are stabilized by the higher nuclear charge, and so back donation (required to form a strong M—CO bond) is reduced. Cu(I) rather than Cu(II) would be best because it would be a stronger $\pi$ donor.

9. Reduced complexes will easily lose electrons to $O_2$ in an oxidation reaction but will not tend to bind a $\pi$ donor such as $H_2O$.

10. Assume an octahedral three-below-two splitting pattern, then $MnCp_2$ has five unpaired electrons one in each of the five orbitals; $MnCp_2^*$ has 4e paired up in the lower pair of orbitals and one unpaired electron in the next higher orbital; Cp* has the higher ligand field because it causes spin pairing.

## CHAPTER 2

1. The first three are 16e, Pt(II), $d^8$, then 20e, Ni(II), $d^8$, 18e, Ru(II), $d^6$; 18e, Re(VII), $d^0$; 18e, Ir(V), $d^4$; 10e, Ta(V), $d^0$; 16e, Ti(IV), $d^0$, 14e, Re(VII), $d^0$.

2. $[\{(CO)_3Re\}(\mu_3\text{-}Cl)]_4$. A triply bridging $Cl^-$ in a cubane structure allows each $Cl^-$ to donate 5 electrons (6e ionic model).

3. $(\eta^6\text{-}PhC_6H_5)Cr(CO)_3$, with a $\pi$-bound arene ring.

4. Ti(0) if both ligands are considered as being 4e $L_2$, but Ti(II) if one is considered as being $X_2$ and bound via the two N atoms in the MeN—CH=CH—NMe form, and Ti(IV) if both are considered as being in the $X_2$ form.

5. The complex is 12e, 10e, and 8e in the Ti(0), (II), and (IV) forms.

6. M—M counts one for each metal. This rule allows the Os compound to reach 18e. The Rh compound has a tetrahedron of mutually bonded Rh atoms for a total of six Rh—Rh bonds is also 18e.

7. 8e C for $H_3C^+ \leftarrow :NH_3$ (three X ligands, one L, and a positive charge) and 8e for $H_2C \leftarrow :CO$ (two X ligands and one L).

8. Counting only one lone pair gives an 18e count in both cases.

9. 2e either way. A $\sigma$-acid metal favors the $\eta^1$ form in which the important bonding interaction is L → M $\sigma$ donation and a $\pi$-basic metal favors the $\eta^2$ form where back donation into the C=O $\pi^*$ is the most important interaction. $\eta^1$ binding should favor nucleophilic attack.

10. W, $\eta^3$, and $\eta^5$ gives an 18e count. If each triphos is $\eta^2$, we get a 16e count, which is appropriate for Pd(II), and this is the true structure; an $\eta^2-\eta^3$ structure would be 18e and cannot be ruled out, but an $\eta^3-\eta^3$ would be 20e and is unreasonable.

**11.** The left-hand complex has six L-type ligands, so we have 18e, $d^6$, W(0); the right-hand complex has five L and two X ligands, so we have 18e, $d^4$, W(II).

## CHAPTER 3

1. Protonation of the Pt or oxidative addition gives a Pt—H into which the acetylene inserts.
2. M—$CF_2$—Me ($\sigma$-acceptor substituents, especially F strongly stabilize an alkyl).
3. Oxidative addition of MeCl. followed by reaction of the product with LiMe, which acts as a $Me^-$ donor and replaces the Ir—Cl by Ir—Me.
4. Bent, 18e, no $\pi$ bonding.
5. 18e in all cases; both structures have the same electron count because ($H_2$) is a 2e L ligand and $(H)_2$ consists of two 1e X ligands, so no change. Both structures are in fact classical.
6. If X or Y have lone pairs, they may complete for binding. Y—H—M is not competitive with lone-pair binding.
7. It is easier to reduce a more oxidized complex.
8. (a) To maximize M → Ph backbonding from the in-plane $d_{xy}$ HOMO, the Ph will have to lie out of the square plane so the $\pi^*$ LUMO of the Ph ring is aligned with the filled $d_{xy}$ orbital. (b) To minimize steric repulsion, Ph will also prefer to be out of the plane.
9. 17e, Ru(III), $d^5$; 18e, Cr(0), $d^6$; 12e, W(VI), $d^0$.
10. Initial formation of Ir—(*i*-Pr) with RMgX acting as source of $R^-$ to replace the $Cl^-$ initially bound to Ir. The alkyl then $\beta$-eliminates to give propene as the other product.
11. Insertion of the alkene into the M—H bond to give M—CHMe(nPr), followed by $\beta$ elimination to give MeCH=CHMe; insertion requires prior binding of the alkene and so does not happen in the 18e case.

## CHAPTER 4

1. (a) Halide dissociation is bad for two reasons. The product is 16e and cationic, while for proton dissociation the product is 18e and anionic; 16e species are less favorable and cations are less well stabilized by the $\pi$-acceptor CO groups than anions. (b) Solvent is likely to bind only to the 16e cation.

2. The NO can bend to accommodate the incoming ligand.

3. The more $\partial^+$ the CO carbon, the easier the reaction, so the order is: $Mn(CO)_6^+ > Mo(CO)_3(NO)_2 > Mo(CO)_6 > Mo(CO)_4(dpe) > Mo(CO)_2(dpe)_2 > Mo(CO)_5^{2-}$. [This order is decided by (1) cations > neutrals > anions, and (2) within each class, complexes with the better $\pi$-acceptor ligands > complexes with less good $\pi$-acceptor ligands.]

4. The $\nu(CO)$ in the IR or the ease of oxidation as measured electrochemically.

5. $CpWH_2$: 18e, W(IV), 8; $\{Cp_2W\}_2$: same; $ReCl(N_2)L_4$: 18e, Re(I), $d^6$; Re dimer: same; $FeL_4$: 16e, Fe(0), 4; cyclometalated form: 18e, Fe(II), 6; W compounds: 18e, W(0), 6.

6. $NR_3$ lacks significant $\pi$-acid character, but $NF_3$ should bind better thanks to its N—F$\sigma^*$ orbital, which should be polarized toward the metal and could act as $\pi$ acceptor; this resembles the cases of $CH_3$ versus $CF_3$, where the same applies.

7. As a highly reduced metal, Ni(0) prefers $\pi$-acceptor ligands such as $P(OMe)_3$. $PMe_3$ as a poor $\pi$ acceptor causes the electron density on the metal to rise so much that the $NiL_3$ fragment is a poor $\sigma$ acceptor.

8. D, A, D, D, A, A. D for 18e, A for 16e species.

9. Eighteen electron structures (or 16e where appropriate) can be achieved as follows: $\eta^6$-Ph of $BPh_4$; $\eta^3$ and $\eta^5$-Ind groups; $[Me_3Pt(\mu\text{-I})]_4$; cot must be $\eta^4$ to two $PtCl_2$ groups; $\mu$-Cl required.

10. (a) *trans*-$L_2'Mo(CO)_4$–L′ labilizes the CO trans to itself; (b) *cis*-$L_2'Mo(CO)_4$–CO preferentially labilizes a CO trans to itself.

11. Six positive ionic charges on the complex rules it out because the metal would not retain enough $\pi$-donor power to bind NO. Very few complexes exceed a net ionic charge of ±2.

12. Protonation at the metal (always allowed even for 18e complexes) should weaken M—CO and put a high-trans-effect ligand on the metal.

13. Extrapolation suggests a very high figure, 2270 $cm^{-1}$ or above, implying the presence of a very weakly bound CO and that the compound would be very hard to make.

14. One factor must be the lack of back donation for $NR_3$, but the short M—N and N—R bonds relative to M—P and P—R may lead to a significant increase in steric size. For the pentacarbonyl, the lack of back donation is not a problem because there are so many good $\pi$-acceptor COs present, and the steric problem is minimal because the COs are so small.

15. Steric factors are relevant. Arene C—H bonds are most susceptible but the distal ring has *i*-Pr groups protecting the *ortho* positions. The one

accessible aryl C—H on the vicinal aryl ring would be hard to metallate because the arene would have to rotate such that the bulky distal arene would clash with the *t*-Bu groups. Only the *t*-Bu groups are plausible candidates for cyclometallation.

## CHAPTER 5

1. The poorer $\pi$-back-bonding centers will have the highest alkene reactivity: Pd > Pt; cation > neutral; phosphite > phosphine.
2. Nucleophilic attack on a halide or tosylate (the latter may be better because the halide may dehydrohalogenate) $2L_nM^- + TsOCH_2CH_2OTs$. $^{13}C$ NMR should show two equivalent carbons with coupling to two directly attached H, and coupling to $2n$ L and 2M nuclei (if these have $I \neq 0$).
3. Oxidative coupling of two alkynes to give the metallole, followed by CO insertion and reductive elimination. The dienone should be a good ligand.
4. From $Cp_2MoClMe$ by abstraction of $Cl^-$ with $Ag^+$ in the presence of ethylene. C—C should be parallel to Mo—Me for the best back donation because the back-bonding orbital lies in the plane shown in Fig. 5.6. NMR should show inequivalent $CH_2$ groups, one close to the methyl and one far from this group.
5. We expect more $LX_2$ character (see **5.16**) as L becomes more donor, so $C_2C_3$ should shorten.
6. The allyl mechanism of Fig. 9.2*b* to give $[(1,5\text{-cod})IrCl]_2$ then removal of the cod with the phosphite. 1,5-Cod is less stable because it lacks the conjugated system of the 1,3-isomer. The formation of two strong M—P bonds provides the driving force.
7. Two optical isomers are possible: the 2-carbon of propene has four different substituents: $CH_3$, H, $CH_2$, and $Cl_3Pt$.
8. There are three unpaired electrons for octahedral high spin $d^7$ Co(II).
9. The first complex is the 18e species, $[(\eta^6\text{-indane})IrL_2]^+$ formed by hydrogenation of the C=C bond by the $IrH_2$ group, and the second is $[(\eta^5\text{-indenyl})IrHL_2]^+$, formed by oxidative addition of an indane C—H bond, $\beta$ elimination, then loss of $H_2$ from the metal and oxidative addition of an indane C—H bond. Substitution only of the arene complex by CO is possible because loss of arene is easier than loss of the Cp-like $\eta^5$-indenyl (see Section 5.7).
10. The propargyl contributes 3e. The 153° angle must be a compromise between the 180° angle that best accommodates the *sp* C2 carbon and the bending required for good M—C bonding to Cl and C3.

## CHAPTER 6

1. **A** reacts by $S_N2$, **B** by a radical route. *i*-PrI is an excellent substrate for radical reactions and $MeOSO_2Me$ for $S_N2$ (see Section 6.3).

2. Assuming steric effects are not important, only the bond strengths change, so these are in the order M–Me < M–Ph < M–H < M–$SiR_3$, favoring silane addition and disfavoring methane addition.

3. True oxidative addition is more likely for electron-releasing ligands, good $\pi$-donor third-row elements, and better $\pi$-donor reduced forms. Dewar–Chatt binding is favored for a weak $\pi$-donor site that binds $H_2$ as a molecule.

4. For HCl the steps must be: (1) oxidative addition of HCl; (2a) a second oxidative addition of HCl followed by reductive elimination of $H_2$ and binding of $Cl^-$ or (2b) electrophilic abstraction of $H^-$ by $H^+$ and coordination of the second $Cl^-$ to the empty site so formed. In either case $H_2$ is also formed. For *t*-BuCl: (1) SET to give •PtClL and *t*-Bu•. *t*-Bu• may abstract H from a second molecule of *t*-BuCl to give $Me_2C{=}CH_2$ and Cl•. In the final step, Cl• adds to $PtClL_2$• to give the product. A Pt(*t*-Bu) intermediate is also possible, but less likely (M–*t*-Bu is very rare).

5. Oxidative coupling to give the metallacycle followed by $\beta$ elimination to give $L_nM(H)(CH_2CH_2CHCH_2)$, followed by reductive elimination of 1-butene.

6. C > D > B > A. The $\nu$(CO) frequencies increase in the reverse order and lower $\nu$(CO) correlates with a more reduced metal and so faster oxidative addition. After oxidative addition the frequencies should rise because oxidation of the metal should reduce its $\pi$ basicity.

7. Reductive elimination of MeH and PhH are thermodynamically favored relative to reductive elimination of HCl.

8. Oxidative addition is not possible for $d^0$ species, so $\sigma$-bond metathesis must be implicated in the first step, probably via formation of $H_2$ complex, which is allowed in a 12e species. $PMe_3$ then displaces $H_2$ from intermediate $MH_2$ species to give the final product. The final $H_2$ is not lost because $W(PMe_3)_6$ is a rather unstable species, for the same reasons we saw for the Ni(0) analog in Problem 7 of Chapter 4.

9. The two Hs must be cis in the products. If we run the hydride rearrangement step under $D_2$, D incorporation into products will be seen if $H_2$ is lost.

10. PhCN has an unusually unhindered C–C bond and is present in vast excess, so an intermediate $\eta^2$-arene complex is possible, and this may help bring the metal close to the C–C bond. Finally, M–CN is unusually strong for a C–C bond because of the $\pi$-bonding possible with this CO analog.

11. Insertion into $D_2C$–O bond; then $\beta$ elimination.

12. CO is axial but the bulky fullerene may oblige the bulky $PR_3$ ligands to fold back.

## CHAPTER 7

1. (a) Migratory insertion should give the acyl [CpRu(CO)(COMe)($PPh_3$)]; (b) insertion into M–H should give the allyl product; (c) attack at an 18e complex is allowed for $SO_2$ (see Section 7.3), so the [CpFe$(CO)_2$($MeSO_2$)] is formed; (d) no reaction is expected because the M–$CF_3$ bond is too strong.

2. Cyclometallation of the amine with loss of HCl gives **A**, followed by insertion of the cyclopropene to give **C** or oxidative addition of the strained C–C single bond of the cyclopropene followed by rearrangement to give **D**. Cyclometallation of the amine is not possible for $PhNMe_2$ because of the wrong ring size in this case.

3. $\alpha$ Elimination of $CH_4$ leaves M=$CH_2$ groups that couple to give $H_2C$=$CH_2$.

4. (1) RNC must bind, undergo migratory insertion, and the resulting imine undergo another insertion with the second hydride. (2) Migratory insertion twice over gives a bis-acyl that in its carbenoid canonical form (**7.2**) couples to give the new double bond. (3) Migratory insertion once, followed by alkyl migration from the metal to the carbene carbon in the carbenoid resonance form of the cyclic acyl. (4) Insertion to give MPh($O_2$CPh) is probably followed by a cyclometallation by a $\sigma$-bond metathesis pathway with loss of PhH.

5. Oxidative addition of MeI is followed by reductive elimination. The possibility of binuclear reductive elimination is suggested from the label crossover data.

6. Ethylene displaces the agostic C–H to give MEt($C_2H_4$). Insertions of ethylene gives an agostic butyl with no $\beta$ elimination of the growing chain. The process is repeated. The presence of an agostic C–H points to a weakly $\pi$-donor metal, which is unable to carry out a $\beta$ elimination. In the Rh system, neutral Rh(I) is a better $\pi$ donor and so $\beta$ elimination is fast in the first formed butyl complex.

7. Possibilities are –$CH_2$–CMe$(OMe)_2$ or –$CH_2$–CMe$Ph_2$. For C–C bond breaking, we need a strained ring system such as –$CH_2$–CMe($CH_2CH_2$) or –$CH_2$–CMe($CH_2CH_2CH_2$).

8. More strongly ligating solvents, more electron-withdrawing ligands, and a poorer $\pi$-basic metal will all favor the reaction. The solvent stabilizes the

product, and the ligands and metal make the CO more $\delta^+$ at carbon and so more reactive.

**9.** Cyclometallation should give $PtHClL_2$; the phosphine must cyclometallate in the $-CH_2Nb$ case, which would release $CH_3Nb$ and leave a cyclometalate Pd complex.

**10.** The $\alpha$-CH is $\beta$ to the second metal, $M_2$, in a Me—$M_1$—$M_2$ cluster.

**11.** If first order, L always traps the intermediate acyl, so the rate-determining step is $k_1$. Increased steric bulk, Lewis acids, and oxidation should all enhance $k_1$ and speed the overall reaction. If second order, L rarely traps the intermediate acyl, so the rate-determining step is $k_2$. Increased steric bulk might slow $k_2$ and slow the overall reaction. Lewis acids and oxidation could both enhance $k_2$ by making the complex more electrophilic and speed the overall reaction. In an intermediate case, increased steric bulk might speed or slow the rate, while Lewis acids and oxidation should both enhance the rate.

## CHAPTER 8

**1.** The rules of Section 8.2 predict attack at (1) ethylene, (2) the terminal position, and (3) the butadiene.

**2.** (1) Protonation gives MeH and CpFeL(CO)Cl, (2) SET and nucleophilic abstraction gives MeCl and CpFeL(CO)Cl, (3) electrophilic abstraction gives MeHgCl, and (4) protonation gives MeH and $CpL(CO)Fe(thf)^+$.

**3.** Reduction of Pd(II) to Pd(0) by nucleophilic attack of the amine on the diene complex is followed by oxidative addition of PhI and then insertion of the diene into the Pd—Ph bond to give a Pd(II) allyl. This can either $\beta$-eliminate to give the free diene or undergo nucleophilic attack by the amine to give the allylic amine.

**4.** The high $\nu$(CO) and 2+ charge imply weak $\pi$ back donation and means that the CO carbon is very $\delta^+$ in character and very sensitive to nucleophilic attack.

**5.** The arene is activated for nucleophilic attack by coordination because the $Cr(CO)_3$ group is so electron withdrawing. The product should be $[(\eta^6\text{-PhOMe})Cr(CO)_3]$.

**6.** The $H^-$ group abstracted should be anti to the metal, but in $\beta$ elimination, expected for a 16e complex, the metal abstracts the syn H.

**7.** We need to make the metal a better $\sigma$ acid and $\pi$ base, use a noncoordinating anion, sterically protect the site to prevent dimerization or binding of a solvent C—H bond, and use a poor donor solvent to prevent displacement.

8. Nucleophilic attack of MeOH to give the 2-methoxy-5-cyclooctene-l-yl complex is followed by a $PR_3$-induced $\beta$ elimination to give **8.15** and the hydride. The 1,4-diene might also be formed.

9. Nucleophilic attack of $Me^-$ to give a vinyl complex is followed by electrophilic abstraction of the vinyl with $I_2$. *E* and *Z* isomers of Me(I)C=C(Me)Et.

10. The P=O bond is too strong and the oxygen is less nucleophilic; dppe increases the back donation and so lowers the $\delta+$ charge at C making it less sensitive to nucleophilic attack; peroxysulfate or PhIO are more powerful reagents.

## CHAPTER 9

1. Isomerization should bring all three double bonds together in the right-hand ring to give a phenol, a compound known to be acidic; the reaction is driven by the aromatic stabilization in the product.

2. Dissociation of L, required for activity, is unlikely for triphos because of chelation, but $Cl^-$ abstraction by $BF_3$ or $Tl^+$ opens the required site.

3. The initial terminal cyanation step should be followed by isomerization of the remaining internal C=C group to the terminal position and so should give the 1,5-dinitrile as the final product.

4. Successive H transfers to the ring are followed by oxidative addition of $H_2$ and further H transfers. The first H transfer to the arene will be difficult because the aromatic stabilization will be disrupted (this is why arene hydrogenation is hard); this should be easier with naphthalene, where the aromatic stabilization is lower per ring and we only disrupt one ring.

5. Oxidative addition of the aldehyde C–H bond to Rh is followed by C=C insertion into the M–H to give a metallacycle; this gives the product shown after reductive elimination. Oxidative addition of the strained C–O bond is followed by $\beta$ elimination and reductive elimination to give the enol that tautomerizes to acetone.

6. The first and second are thermodynamically unfavorable unless we find reagents to accept the $H_2$ or $O_2$, respectively. The third reaction is favorable, but it will be difficult to prevent overoxidation because the MeOH is usually much more reactive than MeH.

7. $H_2[PtCl_6]$ (i.e., an acid, not a hydride).

8. Insertion into the M–Si rather than the M–H bond would give M–CR=CHSi$R_3$, and $\beta$ elimination can now give the unsaturated product. This $\beta$ elimination produces an $MH_2$ species that could hydrogenate some alkene to alkane, which is the third product.

9. Oxidative coupling, followed by $\beta$ elimination and reductive elimination. For mechamistic support, if the $\beta$ elimination were suppressed by avoiding $\beta$-H substituents, the metallacycle might be isolable.

10. Oxidative addition of $H_2$ is possible after the arene slips to the $\eta^4$ form. The substrate can displace the arene to give $M(CO)_3(diene)H_2$. We have to assume that the diene adopts an $LX_2$ form (**5.16**) so that the observed product can be formed by two successive reductive eliminations to place H atoms at the termini of the diene chain. The cis product reflects the conformation of the bound diene, and the monoene is a much poorer ligand in this system and so does not bind and is therefore not reduced.

## CHAPTER 10

1. The cis form has a doublet of quartets in the hydride region because of the presence of three P nuclei cis to each H and one P trans to H. The trans form has a quintet because of the presence of four P nuclei cis to each H. Using the HD complex will give a 1:1:1 triplet from H coupling to the $I = 1$ D nucleus and after dividing $J(H,D)$ by six to adjust for the lower $\gamma$ of the D isotope, we get the $J(H,H)$, which is not observed in the dihydride because equivalent Hs do not couple.

2. $MH_3$ and $MH(H_2)$ are the most likely. $T_1$(min) data and $^1J(H,D)$ in the $H_2D$ complexes would be useful. The trihydride should have a long $T_1$ and a low $J(H,D)$ (see Section 10.7).

3. One Ind could be $\eta^3$, in which case we should see two distinct sets of Ind resonances. If the two rings were rapidly fluxional, exchanging between $\eta^3$ and $\eta^5$ forms, one set of C resonances would be seen, but the presence of an IPR effect (see Section 10.8) in this case should make it distinguishable.

4. The presence of an IPR effect (see Section 10.8) would suggest the $\eta^4$ form.

5. $31\ s^{-1}$, $2500 \times \pi\sqrt{2}\ s^{-1}$.

6. (1) c, a; (2) b, d; (3) d; (4) d; (5) d; (6) b.

7. Using Eq. 10.15 gives an angle close to 120°, consistent with a TBP structure with the COs equatorial.

8. The CO bond order falls when bridging as $\mu_2$ and falls even further when bridged as $\mu_3$.

9. 6-Coordination is expected in both cases, and so loss of $Cl^-$ is necessary to produce an $\eta^2$ form; the conductivity should be high for the ionic species and the IR of the two acetate binding modes are also different. Compari-

son of the IR with literature examples would be needed to distinguish the two cases.

**10.** If the plane of the pyridine ring is orthogonal to the square plane (as expected if steric effects dominate), we expect diastereotopy of the phosphine methyls because the methyl group of the pyridine breaks the plane of symmetry.

## CHAPTER 11

1. The $Cp_2TiCl_2$ is initially methylates to give $Cp_2TiMeCl$. A second mole of $AlMe_3$ may deprotonate the TiMe group to give MeH and the observed product. Other pathways are possible.
2. Initial intramolecular metalacycle formation, presumably with initial reversible CO loss, with metathesis-like cleavage leads to the product.
3. Initial oxidative coupling of the two ethylenes would have to be followed by $\beta$ elimination and reductive elimination. The resulting 1-butene would have to resist displacement by ethylene (unlikely) but give an oxidative coupling of butene with ethylene, with the Et group always in the 1 position of the metalacycle and the $\beta$ elimination would have to occur only at the former ethylene end of the metalacycle.
4. (a) $Ph_3P{=}CH_2$ has strong Schrock-like character, judging from the strongly nucleophilic character of the methylene group. This is consistent with Fig. 11.1 because C is more electronegative than P. (b) O is more electronegative than C, so Re=O should be more nucleophilic than $Re{=}CH_2$.
5. Initial metathesis of the substrate C=C bond gives MeCH=CR(OR) and a C=W carbene intermediate. This forms a metalacycle with the nearby alkyne and metathesis-like steps lead to product.
6. The $CH_2$, group lines up with the Cp—M—Cp direction to benefit from back donation from W. The two extra electrons of the anion would have to go into the $CH_2$ *p* orbital. The $CH_2$ orientation would be at right angles to that in cation to minimize repulsion between the two filled orbitals.
7. The carbene is a neutral ligand with a lone pair while Ph is an anionic ligand with a lone pair. Once deprotonated, L-type ligand **11.32** becomes X-type ligand **11.33**.

## CHAPTER 12

1. The reverse process should go by the reverse mechanism, which implies (see Fig. 12.9) that $H_2$ will oxidatively add to Pt(0) and then $CO_2$ will insert into the Pt—H bond.

2. The carbene formed on metathesis is stable.

3. Cyclometallation of a PMe group in preference to a PPh group is very unusual; perhaps the RLi deprotonates PMe, the $CH_2^-$ group of which then binds to the metal.

4. As an 18e species, an $\eta^1$-$CO_2$ adduct is expected; for the indenyl case, slip could generate a site to allow $\eta^2$-OCO binding; the 18e complex could only plausibly react by $H^-$ abstraction from the metal by $CO_2$, which would produce an $\eta^1$-OCHO complex. The Re anion is probably the best case because of the negative charge (after all, $CO_2$ reacts easily with $OH^-$).

5. Cyclometallation of the $ArCH_3$ group followed by CO insertion.

6. Loss of PhH by reductive elimination, binding of substrate via the isonitrile C, cyclometallation of the $ArCH_3$ group, migratory insertion involving the isonitrile, isomerization, and reductive elimination of the product.

7. Transfer of *endo*-Et to the metal, rotation of Cp, migration of Et back to a different point on the Cp ring, a 1,3 H shift on the exo face to bring an H into the endo position from which H transfer to the metal is possible.

8. Reductive elimination to form a cyclopropane that immediately oxidatively adds back to the metal.

9. Binding of formate as $\eta^1$-OCHO, followed by $\beta$ elimination to deliver $H^-$ to the metal and release $CO_2$. This can be a good synthetic route to hydrides.

10. $CO_2$ insertion into the terminal M—C bond to give an $\eta^4$-OCO-$CH_2CHCHCH_2$ carboxylato-allyl complex. Oxidation then leads to the coupling of the allyls by binuclear reductive elimination.

11. Oxidative addition of Si—H, followed by coordination and insertion of the alkyne into M—H or M—Si, followed by reductive elimination.

12. The intermediate aryl could be hydrogenated; if so, with $D_2$ one would get $MeCD_2OH$. The methanol could undergo CH activation; if so, one would get $MeCH_2OH$.

13. Deprotonated $OAc^-$ ion must attack the acyl rhodium intermediate to form the anhydride, so basic conditions should increase the rate by increasing [$OAC^-$].

14. OA/RE is not allowed for $d^0$ metals. $\beta$ Elimination is slow for $d^0$ metals but olefin insertion is fast, as in olefin polymerization (Section 12.2).

## CHAPTER 13

1. Any bridging CO complex with $L_nM$ isolobal with CH, for example, $Cp_2Ni_2(CO)$. This might be formed from $NiCp_2$ and CO.

2–3. (1) 48e, 3 M–M bonds; (2) 50e, 2 M–M bonds; (3) 52e, 1 M–M bond. The S's are counted as vertex atoms—they retain their lone pair as shown by easy methylation.

4. This 60e cluster is 2e short of the 62e system expected; Wade's rules give 14 skeletal electrons appropriate for an octahedron counting each of the EtC carbons as vertices.

5. **B** is isolobal with tetrahedrane, **C** with cyclopropane.

6. The $Fe_4$ species is 60e and should be tetrahedral. Four $Fe(CO)_3$ groups are likely, which leaves a single CO, which might be bridging; but we cannot tell from counting electrons. The $Ni_5$ structure is 76e, and so a square pyramid with one Ni–Ni bond opened up is most likely. The 36e $Cr_2$ system is expected to have no M–M bond but be held together by the bridging phosphine.

7. Two W≡C bonds bind to Pt in the cluster just as two alkynes should bind to Pt in the alkyne complex, so $n = 2$. On an 18e rule picture, the alkynes are 4e donors. The unsaturated ligands are orthogonal so that each X≡C bond (X≡W or C) can back-bond to a different set of $d_\pi$ orbitals.

8. The most symmetric structure is a square pyramid with Fe at the apex and four B's at the base; $(\eta^4\text{-}C_4H_4)Fe(CO)_3$ is the carbon analog.

9. Elements to the left of C are electron deficient; elements to the right are electron rich. As long as electron-deficient elements dominate a structure, a cluster product can be formed.

10. An $\eta^2\text{-}\mu\text{-}CH_2CO$ complex with the ligand bridging two O atoms that have lost their direct M–M bond.

## CHAPTER 14

1. Oxidative addition of the *endo* vinyl C-Br to Pd(0), probably steered by Pd precoordination to the $C{=}C(CO_2Et)$ alkene, is followed by a Buchwald–Hartwig amination sequence. Oxidative addition of the *exo* vinyl C–Br to Pd(0) is then followed by a Mizoroki–Heck sequence with $\beta$ elimination in two alternative directions.

2. Ru must bind to the ketone O, cyclometallate at the adjacent ring, and undergo insertion of the alkyne into the resulting Ru–aryl bond. Reduc-

tive elimination with the Ru–H acquired at the cyclometallation step, completes the process.

3. Oxidative addition of the vinyl C–Cl to Pd(0) must be followed by insertion of the alkyne into the Pd–C bond. Reductive elimination with the Pd–Cl acquired at the oxidative addition step, completes the process. Such a Cl–Pd–C reductive elimination to Cl–C is relatively rare.

4. Precoordination of Pd(0) to the vinyl group may facilitate subsequent oxidative addition of the strained cyclopropyl C–C bond. The bond adjacent to the $C(CO_2Me)_2$ group cannot be chosen for steric reasons, therefore electronic effects must predominate. An M–C bond is stronger if the carbon bears electronegative substituents, as here. Insertion of the aldehyde C=O group must occur, followed by reductive elimination. The regiochemistry seen suggests the insertion may occur into the Pd–$C(CO_2Me)_2$ bond with the stabilized malonate anion attacking the C end of the C=O bond. C–C bond formation then requires reductive elimination.

5. **14.23** may decompose by a cyclometalation. This requires the Ph group to rotate such that it becomes coplanar with the azole ring. This is possible for R = H, but when R = Me, a prohibitive steric clash occurs.

6. The enyne metathesis pathway of Eq. 14.12 is most plausible.

7. An alkene–alkyne oxidative coupling to give a metalacyclopentene, could be followed by $\beta$ elimination and reductive elimination.

8. The $RhClL_3$ complex can easily lose an L to give stable $RhCl(CO)L_2$, but $RhCl(L{-}L)_2$ cannot so easily lose an L because of the chelate effect; presumably $Cl^-$ is now lost instead. The appropriate intermediate is $[Rh(CO)(L{-}L)_2]^+$. This should lose CO much more easily than $RhCl(CO)L_2$ because it is 5-coordinate and has a positive charge, discouraging back donation.

9. Alkyne–alkyne oxidative coupling leads to a metalacyclopentadiene (metallole). Oxidative addition of $R_2BSnR_3$ is then followed by reductive elimination. This accounts for the *endo–endo* arrangement of the vinyl groups. Presumably, if the $R_2BSnR_3$ were omitted, the metallole might be isolated.

10. If the azide loses $N_2$, it can give rise to a Rh–nitrene intermediate. By analogy with carbene insertions, a nitrene insertion into the adjacent CH would give the observed product.

## CHAPTER 15

1–2. The metal is $d^0$ and therefore CO does not bind well enough to give a stable complex, but weak binding is possible and the absence of back

donation increases $\delta^+$ character of CO carbon and speeds up migratory insertion in the weakly bound form.

3. The third-row element prefers the higher oxidation state and has longer M—C bonds, allowing a greater number of R groups to fit around the metal.

4. Electrophilic abstraction is likely for Eq. 15.7, but this is unlikely for **15.6** and **15.7** because the M—C carbons are sterically protected in these two compounds.

5. The two alkenes are orthogonal to allow the metal to back-donate efficiently to both alkenes by using different sets of $d_\pi$ orbitals.

6. Alkene hydrogenation normally occurs in the presence of many hydride ligands. The stereochemistry of the Re compound makes the (C=C) groups of the bound alkene orthogonal to the M—H bonds and prevents insertion.

7. Cr, 1 and 3; Mn, 4, 2, 0; Fe, 5, 3, 1; Co, 4, 2, 0.

8. $Cp_2^*$ Lu groups at 1 and 4 positions on benzene ring.

9. $d^6$ Oct, $S$-0 or 1; $f^2$, $S = 1$; $d^3$ Oct, $S = \frac{3}{2}$.

## CHAPTER 16

1. These are the most abundant metals in the biosphere.

2. Most organisms live in an oxidizing environment and proteins have mostly hard ligands.

3. A low $\nu(N_2)$ implies strong back donation, which also means that the terminal N will also have a large $\partial^-$ charge and therefore be readily protonated.

4. The stability of radicals R• is measured by the R—H bond strength, which is the $\Delta H$ for splitting the bond into R• and H•. For these species this goes in the order HCN > $CF_3H$ > $CH_4$ > $PhCH_3$ > $Ph_2CH_2$. C—H bonds to *sp* carbons are always unusually strong because of the high *s* character while Ph groups weaken C—H bonds by delocalizing the unpaired electron in the resulting radical. This is the reverse of the order of case of loss of R•.

5. Protonation lowers the electron density on Re and reduces the back donation to $N_2$, resulting in an increase in $\nu(N_2)$ and weaker M—$N_2$ binding, making the $N_2$ more easily lost.

# 索　引